

SÉRIE A, N° 392
N° D'ORDRE :
416

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

OU KIUN-HOUO

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALCOOLS β -ÉTHYLÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1939** devant la Commission d'examen.

14 JUIN 1939
MM. DUPONT..... *Président.*
VAVON..... } *Examineurs.*
PRÉVOST..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939



SÉRIE A, N° 392

N° D'ORDRE :

416

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

OU KIUN-HOUO

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALCOOLS β -ÉTHYLÉ-
NIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1939** devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*

VAVOÏ.....
PRÉVOST..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.	LESPIEAU.	ABRAHAM.
Émile PICARD.	MARCHIS.	Ch. FABRY.
Leon BRILLOUIN.	VESSIOT.	LÉON BERTRAND
GUILLET.	PORTIER.	WINTREBERT.
PÉCHARD.	MOLLIARD.	DUBOSCQ.
FREUNDLER.	LAPICQUE.	BOHN.
AUGER.	G. BERTRAND.	RABAUD.
DANGEARD.		

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ.....	† Zoologie.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	† Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GOMBES.....	† Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	† Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	† Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	† Optique appliquée.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.)
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES PRÉVOST

En hommage de ma respectueuse reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALCOOLS β -ÉTHYLÉNIQUES

Par OU KIUN-HOUO

INTRODUCTION ET PRINCIPAUX RÉSULTATS

Les alcools α -éthyléniques, en particulier les vinyl-alcoylcarbinols, sont devenus très accessibles depuis que l'acroléine stabilisée et l'aldéhyde crotonique se trouvent dans le commerce. Aussi l'étude de ces alcools et de leurs dérivés les plus importants s'est rapidement développée de 1923 à 1928 où elle a suscité, notamment en France, d'importants travaux (Delaby, Dumoulin, Bouis, Prévost).

Au contraire, les premières préparations des alcools β -éthyléniques remontent à plus de cinquante années. Avant la découverte de Grignard, ces alcools s'obtenaient par la méthode de Wagner, c'est-à-dire en condensant l'halogénure d'allyle et un aldéhyde par le zinc en présence d'éther anhydre. L'emploi des magnésiens, n'apporta tout d'abord point une réelle amélioration dans ces synthèses, les magnésiens allyliques se formant, dans les conditions ordinaires, avec des rendements médiocres.

C'est pourquoi seul le premier représentant, l'allylcarbinol :



avait fait l'objet d'une étude poussée (Pariselle, 1911). Les homologues n'étaient guère connus que par leurs points d'ébullition. Récemment, Bacon et Farmer avaient montré que

le magnésien du bromure d'allyle se forme avec des rendements acceptables à condition d'observer un mode opératoire un peu modifié. J'en ai mis au point un autre, donnant des rendements un peu plus faibles, mais utilisant le magnésium en tournure qui est seul commercial.

J'ai pu aussi atteindre facilement quelques homologues de l'allylcarbinol, et les étudier.

Puis, j'ai cherché à généraliser la réaction de préparation.

J'ai d'abord condensé le bromure d'allyl-magnésium avec l'acroléine et l'aldéhyde crotonique et obtenu ainsi des alcools α - β' -biéthyléniques avec des rendements un peu moindres que dans le cas des aldéhydes saturés (30 à 40 o/o), mais nettement supérieurs à ceux que donnait la méthode de Wagner.

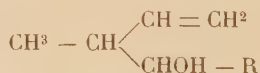
Puis j'ai substitué au bromure d'allyle le bromure de crotyle :



En opérant en solution très diluée en présence d'un grand excès de magnésium, il se forme ici aussi un magnésien :



dont la constitution ne peut être davantage précisée, mais qui condensé sur l'aldéhyde $\text{R} - \text{CHO}$ donne, avec des rendements de 30 à 40 o/o, des alcools β -éthyléniques de formule :



Il en est ainsi si R est : CH^3 , C^2H^5 , $\text{CH} = \text{CH}^2$, C^6H^5 ; je n'ai pas jugé nécessaire de pousser plus loin la généralisation.

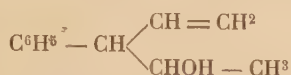
Enfin, si j'ai cherché en vain à préparer le magnésien :



avec des rendements acceptables, j'ai du moins, en remplaçant le bromure de cinnamyle par le chlorure, obtenu le magnésien :



et en le condensant avec l'aldéhyde éthylique, l'alcool :



ce qui est une nouvelle généralisation de l'anomalie de la condensation magnésienne.

J'ai ensuite étudié les propriétés des alcools β -éthyléniques obtenus.

Les propriétés physiques sont caractérisées par ceci :

I. Point d'ébullition inférieur de 4° en moyenne à celui de l'alcool saturé correspondant.

II. Réfraction moléculaire normale.

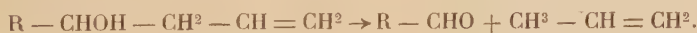
III. Fréquence Raman éthylénique comprise entre 1 640 et 1 642 caractéristique du groupe vinyle et de l'absence de conjugaison (dans le sens le plus général du mot).

Voici les plus importantes parmi les propriétés chimiques.

1° DÉSHYDRATATION

Voici ce qui se passe avec les représentants aliphatiques linéaires :

Sur alumine à 300°-330°, le résultat est, contre toute attente, sensiblement négatif ; je récupère environ 40 o/o de l'alcool inaltéré, à peine 6 o/o de carbure qui semblent un mélange, tandis que 50 o/o environ de l'alcool subissent une scission en propylène et aldéhyde :



L'alcool $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$, qui m'a été confié par M. Prévost, se comporte de même, du moins qualitativement.

Mais un alcool tertiaire, tel que : $(\text{CH}^3)_2\text{C}(\text{OH}) - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ se déshydrate au contraire dans ces conditions. Il se fait des diènes conjugués. Les alcools α - β -biéthyléni-

ques donnent à la fois la déshydratation en triènes et la scission.

J'ai vérifié que, malgré la similitude des radicaux vinyle et phényle, les alcools :



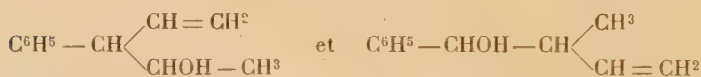
se déshydratent respectivement en styrolène et propénylbenzène.

La méthode aux xanthogénates conduit dans tous les cas à des carbures biéthyléniques, qui semblent complexes et avec un rendement très médiocre.

Sur bisulfate de sodium à 175°, les alcools en phase gazeuse, se déshydratent lentement sans scission, mais le carbure obtenu semble un mélange où les diènes conjugués dominent, sans être exclusifs.

Les alcools α - β' -éthyléniques conduisent à des triènes deux fois conjugués sans scission.

Les alcools :



(le second surtout) se déshydratent facilement au bisulfate de potassium (en phase liquide).

Il en résulte des diènes conjugués, et conjugués du noyau.

2° DÉSHYDROGÉNATION

La déshydrogénation en phase gazeuse des alcools β -éthyléniques linéaires a été tentée sur le cuivre à 300°.

On obtient des cétones saturées ; l'hydrogène se refixant sur la double liaison ; mais il paraît probable qu'il se forme un peu de cétone α -éthylénique par migration de la double liaison ; il se dégage d'ailleurs très peu d'hydrogène pour la quantité de cétone formée.

Le vinyl-allyl-carbinol donne uniquement une cétone α -éthylénique.

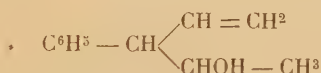
Enfin, l'allyl-carbinol lui-même donne, d'une part, de l'aldéhyde butylique, d'autre part, de l'aldéhyde crotonique; il se dégage un peu plus d'hydrogène que dans le cas des alcools secondaires.

Il s'ensuit que le comportement des alcools β -éthyléniques est ici voisin de celui de l'alcool α -éthylénique étudié de ce point de vue par M. Delaby.

On n'entrevoit pas l'emploi de cette déshydrogénation à des synthèses rémunératrices.

3° ISOMÉRISATION

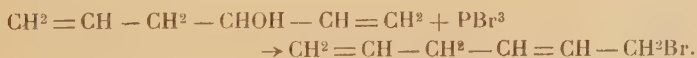
La potasse alcoolique n'isomérise pas les alcools β -éthyléniques aliphatiques en alcools α -éthyléniques; mais elle provoque chez l'alcool :



le rapprochement de la double liaison et du noyau.

Il y a en même temps scission, car on recueille du propénylbenzène.

L'hydroxyle des alcools β -éthyléniques n'est pas plus mobile que celui des alcools saturés, mais les alcools α - β' -biéthyléniques s'éthérifient facilement par les hydracides (ou PBr^3) comme les alcools α -éthyléniques; dans le cas du vinyl-allyl-carbinol, cette éthérification se fait avec transposition :



On ne peut pas provoquer la migration de la liaison terminale par la chaleur seule, mais, par application de la technique de M. Bouis, on passe à l'alcool primaire :



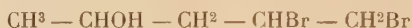
qui peut, lui, subir cette migration sous l'influence prolongée de la potasse alcoolique, d'où l'alcool conjugué :



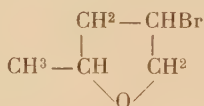
d'un type à peu près inconnu jusqu'ici.

4° CYCLISATION

On peut reproduire (sur le méthyl-allyl-carbinol par exemple) les réactions fondamentales que M. Pariselle a étudiées sur l'allyl-carbinol. C'est ainsi que le dibromure :

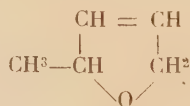


permet de passer à un bromotétrahydrofurannique :



corps agissant sur le magnésium en présence d'éther anhydre et donnant concurremment un organo-magnésien et un produit de duplication.

On arrive aussi à un dihydrofurannique :



Toutefois, ces réactions ont des rendements inférieurs à ceux signalés par M. Pariselle et la purification des produits est difficile.

La préparation par cette voie de dérivés furanniques ne semble pas devoir être très rémunératrice, ainsi que je l'avais d'abord espéré.

Les constitutions des très nombreux corps nouveaux rencontrés, confrontées avec leurs constantes physiques habituelles, ont été contrôlées par la présence ou l'absence des exaltations spécifiques de réfraction moléculaire dues aux

conjugaisons et surtout par l'étude des fréquences Raman des liaisons éthyléniques; j'ai observé des coïncidences remarquables entre les fréquences trouvées et celles calculables à partir de résultats antérieurs bien établis.

Il serait cependant téméraire d'affirmer que cette étude vient confirmer les règles empiriques qui lient la fréquence Raman éthylénique à la constitution.

Les alcools β -éthyléniques et les alcools un peu plus complexes que j'ai étudiés sont des agents de synthèse médiocres, à cause de la difficulté relative de leur obtention et de l'évolution multiple de leurs réactions. Les résultats que je publie ont donc surtout un intérêt théorique, cependant, j'ai pu obtenir, en quantité minime il est vrai, de nombreux dérivés, pour la plupart inconnus ou mal connus, dont on n'envisage pas de synthèse simple par d'autres voies.

J'ai effectué ces recherches au Laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma respectueuse reconnaissance à mon Maître, M. le professeur Charles Prevost qui m'a reçu dans son Laboratoire, et m'a permis ainsi de me perfectionner dans l'étude de la chimie organique au moment où la sanglante tragédie qui se déroule en Chine me rendait la chose très difficile. L'aide de mon Maître, qui a suivi quotidiennement mon travail, me prodiguant ses conseils et ses encouragements, m'a rendu la tâche non seulement facile, mais agréable.

Je n'oublierai pas non plus dans mes remerciements M. le professeur Dupont qui m'a permis d'utiliser gracieusement les ressources innombrables de ses Laboratoires et m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse.

Enfin Mlle J. Foret et M. Guillemonat qui m'ont aidé de leur expérience, et Mlle Darmon, qui a bien voulu se charger des travaux spectroscopiques ont droit à toute ma reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATIONS

PRÉPARATIONS DES ALCOOLS β -ÉTHYLÉNIQUES A PARTIR DU BROMURE D'ALLYLE

A. — Alcools monoéthyléniques.

Wagner, Kumoschinow et Fournier (1) ont préparé pour la première fois des alcools β -éthyléniques par condensation de l'iodure ou du bromure d'allyle et de divers aldéhydes en présence de poudre de zinc; mais leurs rendements sont toujours mauvais.

Pariselle (2) a obtenu de tels alcools en ajoutant les aldéhydes au bromure d'allyl-magnésium préparé auparavant; ses rendements atteignent 12 à 20 o/o du bromure d'allyle utilisé.

Plus récemment, Bacon et Farmer (3) ont remplacé le magnésium en tournures par du magnésium bien pur en poudre fine; la réaction de duplication qui conduit au biallyle est alors fortement diminuée, et le rendement en organo-magnésien n'est que peu inférieur à celui que fournissent les bromures primaires saturés; de fait, la condensation des aldéhydes fournit des alcools avec un rendement atteignant 60 o/o.

Ne pouvant disposer de magnésium en poudre suffisamment pur et exempt d'oxyde, j'ai cherché à utiliser le magné-

sium en tournures très accessible, et, moyennant certaines précautions, j'ai pu régulièrement obtenir des rendements, sinon aussi élevés que ceux de Bacon et Farmer, du moins acceptables pour permettre la préparation d'alcools en quantités suffisantes pour l'étude que je m'étais proposée.

Voici l'essentiel du mode opératoire que j'ai mis au point.

Dans un ballon de 3 litres, muni d'un bon agitateur mécanique relié à un réfrigérant ascendant, et alimenté par une ampoule à robinet, on dispose 6 atomes/g. de magnésium en tournure bien sec. On amorce l'attaque du métal par quelques centimètres cubes d'une solution éthérée concentrée de bromure d'allyle, puis on noie les copeaux de magnésium par 200 cm³ d'éther anhydre.

Le reste de la solution éthérée de bromure d'allyle, 2 molécules/g. d'halogénure dissous dans 1 200 cm³ d'éther au moins, est alors ajouté goutte à goutte, de façon à maintenir l'éther à une douce température en évitant l'ébullition; cette opération doit durer au moins 5 heures avec les quantités indiquées, et une agitation extrêmement violente est indispensable pendant toute l'introduction, et encore 30 minutes lorsqu'elle est terminée. Pour réduire au minimum l'oxydation par l'atmosphère du ballon du magnésien formé, il convient de fermer le haut du réfrigérant par un bouchon terminé par un tube effilé, et l'oxygène, en supposant qu'il réagisse complètement, ne peut ainsi déduire plus de 0,05 molécule/g., soit moins de 5 o/o du réactif magnésien formé.

Un plus grand excès de magnésium, une plus grande dilution des réactifs diminuent encore la formation accessoire de biallyle; cependant, comme l'excès de magnésium non attaqué est à peu près inutilisable par la suite, comme d'autre part les pertes d'éther sont à peu près proportionnelles au volume du solvant utilisé, il arrive un moment où l'économie sur le bromure d'allyle est largement absorbée par les pertes en magnésium et en éther; c'est pourquoi je m'en suis tenu à

ces propositions qui sont loin de réaliser le rendement maximum théoriquement accessible.

Le magnésien préparé, on additionne lentement 1,25 molécule/g. d'aldéhyde, ou de cétone, dissous dans 400 cm³ d'éther anhydre. Cette condensation produit un effet thermique notable, mais il est inutile de refroidir; on en règle la vitesse en observant le reflux du réfrigérant qui doit rester modéré. La réaction est virtuellement terminée quelques minutes après la fin de l'addition. J'exposerai tout à l'heure que l'introduction d'un excès d'aldéhyde sur la quantité indiquée, si elle ne modifie pas la quantité d'alcool formé, diminue du moins le rendement pratique, car l'excès d'aldéhyde se polymérisant forme des résines qui gênent l'extraction.

S'il s'agit de condenser l'aldéhyde formique, on introduira en une seule fois 30 g. de trioxyméthylène commercial ayant séjourné 48 heures dans un dessiccateur à vide en présence d'acide sulfurique; on chauffera alors à reflux pendant 48 heures, au bout desquelles la poudre blanche a complètement disparu. Là aussi il convient de ne pas dépasser la quantité indiquée, car l'excès de trioxyméthylène est difficilement séparable de l'éther avec lequel il donne une suspension stable; de plus, l'aldéhyde formique dépolymérisé se retrouve dans tout produit de réaction d'où il est très difficile de l'éliminer complètement.

Dans les deux cas, on détruit le complexe magnésien en versant d'un seul coup le contenu du ballon sur un mélange réfrigérant formé de 1 000 g. de glace et de 150 g. de chlorure d'ammonium: la dissolution de la magnésie est généralement totale; s'il n'en est pas ainsi, on la complète par addition de l'acide sulfurique très étendu. De toute façon, il est avantageux de laisser le magnésium qui n'a pas réagi dans le fond du ballon, quitte à le laver au moins une fois à l'éther anhydre.

La solution éthérée est séchée sur le carbonate de potas-

sium anhydre pendant 24 heures au moins, puis soumise à la distillation.

On élimine rapidement l'éther par l'emploi d'une colonne puissante qui évite tout entraînement d'alcool; on recueille généralement ensuite quelques centimètres cubes d'un azéotrope hétérogène d'eau non éliminée et de l'alcool cherché, puis ce dernier; il reste toujours une petite quantité de résines. Il est à remarquer que le biallyle, bien que bouillant à 59° est complètement entraîné avec l'éther; on peut l'extraire en traitant cet éther par du brome jusqu'à coloration persistante.

Pour les premiers termes, la rectification sous la pression atmosphérique peut être faite sans distillation préalable: il y a avantage pour les alcools un peu moins volatils à effectuer d'abord une distillation rapide sous pression semi-réduite; on diminue ainsi la perte inhérente à la nécessité de surchauffer fortement les résines pour en extraire les dernières portions de l'alcool.

Le rendement, compté par rapport au bromure d'allyle employé, est légèrement inférieur à 50 o/o dans le cas des aldéhydes éthylique, propylique, et dans le cas de l'acroléine; il n'atteint guère que 35 o/o dans le cas de trioxyméthylène.

J'ai étudié dans le cas de l'aldéhyde éthylique l'influence de la quantité de l'aldéhyde ajouté sur le rendement pratique; on est parti de 2 molécules/g. de bromure d'allyle.

Aldéhyde éthylique	Rendement
—	—
2 molécules/g.	40 o/o
1,5 molécule/g.	44-45 o/o
1,2 molécule/g.	49-50 o/o

J'ai rassemblé les constantes des alcools β -éthyléniques ainsi préparés qui d'ailleurs étaient tous connus, mais que je pense avoir obtenus très purs :

Formules des alcools	Eb.	$d_{40}^{20^{\circ}}$	$n_D^{20^{\circ}}$	R. M.	R. M. th.
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	114°	0,8353	1,4125	21,54	21,73
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	115°	0,8367	1,4225	26,15	26,34
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHCH}-\text{C}_2\text{H}_5$	130°	0,8454	1,4330	30,71	30,96
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	120°	0,8270	1,4120	30,77	30,96

On voit que les réfractions moléculaires, tout en restant acceptables, présentent cependant une dépression moyenne de 0,20, qui même en tenant compte de la légère incertitude des mesures, paraît cependant systématique.

Ceci tient sans doute à ce que, dans le calcul des incréments de l'hydroxyle et de la double liaison, on a surtout tenu compte des constantes des alcools α -éthyléniques, mieux connus que leurs isomères β -, et que ces alcools α -éthyléniques présentent une légère exaltation de conjugaison.

B. — Alcools α - β' -biéthyléniques.

J'ai préparé ces alcools biéthyléniques en faisant agir respectivement l'acroléine et l'aldéhyde crotonique sur le bromure d'allyl-magnésium.

Pour condenser l'aldéhyde crotonique, il n'y a pas lieu de modifier la technique longuement décrite ci-dessus ; le rendement est voisin de 50 o/o.

Pour condenser l'acroléine, il y a lieu d'employer cet aldéhyde en solution étherée, très diluée : 1,2 molécule/g. dans 1 000 cm³ d'éther, et d'introduire le réactif sous vive agitation et en maintenant la température du réactif magnésien au-dessous de — 10° par un bon mélange réfrigérant. Tout excès d'acroléine diminue le rendement qui atteint 35 à 40 o/o du bromure d'allyle dans les conditions décrites.

Voici les constantes des deux alcools dont le second avait été préparé, mais avec de très mauvais rendements, par Van Romburgh :

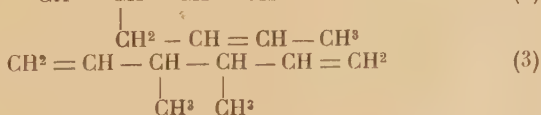
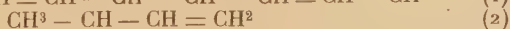
Formules des alcools	Eb.	$d_{4}^{20^{\circ}}$	$n_D^{20^{\circ}}$	R. M.	R. M. th.
$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2$	—	—	—	—	—
$-\text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$	150°-151°	0,8598	1,4523	35,13	35,12
$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2$	—	—	—	—	—
$-\text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$	130°-131°	0,8578	1,445	30,34	30,47

Les réfractions moléculaires trouvées sont plus proches des chiffres théoriques, ce qui confirme l'explication donnée plus haut. D'autres propriétés physiques, les spectres Raman en particulier, seront données dans les chapitres réservés à l'étude de ces alcools.

PRÉPARATION D'ALCOOLS β -ÉTHYLÉNIQUES A PARTIR DU BROMURE DE CROTYLE

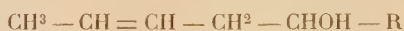
Dans une note aux comptes rendus de l'Académie des Sciences (4), j'ai développé les raisons qui faisaient apparaître comme possible une condensation anormale des aldéhydes avec le bromure de crotyl-magnésien ; j'ai indiqué aussi que la réaction s'était montrée dans plusieurs cas complètement anormale, introduisant la fonction d'alcool en ramification, et non en bout de la chaîne. Je résumerai seulement ici les considérations théoriques, et je décrirai le mode opératoire, qui exige un surcroît de précautions, et comprend en outre la préparation de bromure de crotyle.

On n'avait jamais préparé réellement le bromure de crotyl-magnésium, mais MM. Lespieau et Heitzmann (5) avaient montré que ce bromure, agissant sur le magnésium en solution étherée concentrée, à raison de 2 molécules/g. d'halogénure pour 1 atome/g. de magnésium, donne très facilement une réaction de duplication, fournissant trois carbures :

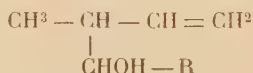


En admettant que ces carbures se forment par action du bromure de crotyle sur son propre magnésien, on pouvait interpréter la formation des deux premiers comme une anomalie du comportement du bromure de crotyle, mais la présence du troisième exigeait de plus l'anomalie de la formation ou de la réaction du bromure de crotyl-magnésium. MM. Prévost et Richard avaient obtenu auparavant des résultats tout à fait conformes avec l'homologue supérieur (6).

Une telle anomalie permettait de prévoir que, si on réussissait à éviter la réaction de duplication, on pouvait attendre de la condensation de l'aldéhyde $R - CHO$, soit l'alcool :



soit l'alcool :



soit un mélange des deux alcools ; l'expérience a montré que quatre aldéhydes très divers ont tous conduit uniquement à un alcool de seconde forme.

PRÉPARATION DE BROMURE DE CROTYLE.

CONDENSATION DU BROMURE DE CROTYL-MAGNÉSIUM

J'ai employé la méthode décrite par M. Prévost dans sa thèse (7), avec cependant quelques simplifications.

L'emploi d'un bon agitateur mécanique permet en effet d'améliorer considérablement la préparation pénible du méthyl-vinyl-carbinol. En effet, si la préparation du bromure de méthyl-magnésium se fait avec de bons rendements, même en opérant en solution concentrée et sur 10 molécules/g. à la fois, la condensation de l'acroléine présente des difficultés plus sérieuses. M. Prévost obtenait des rendements de 60/o du bromure de méthyle utilisé en condensant 75 o/o

de la quantité théorique d'acroléine ; mais, si on ne dispose que de l'agitation à la main, ce rendement tombe dès que l'on opère sur plus de 1 molécule/g. de bromure d'éthyle par flacon.

Au contraire, avec une agitation mécanique puissante pendant toute la condensation, j'ai pu atteindre les mêmes rendements en opérant sur 5 molécules/g. à la fois, ce qui économise considérablement l'éther et le temps.

Dans un ballon de 3 litres, on place 120 g. de magnésium et 600 cm³ d'éther anhydre ; on ajoute progressivement 5,5 molécules/g. de bromure de méthyle dissous dans 900 cm³ d'éther, dont on conserve la réserve dans la glace ; le magnésien peut être entièrement formé en 4 heures environ, et le magnésium a complètement disparu, grâce à l'excès d'halogénure. On refroidit alors vers — 15° par un bon mélange réfrigérant que l'on renouvellera fréquemment. Sous une très vive agitation, on ajoute l'acroléine (4 molécules/g. étendues à 900 cm³ par de l'éther anhydre) en veillant à ce que la température ne s'élève pas, même localement. L'addition doit durer 6 heures pour remplir cette dernière condition. On décompose immédiatement par la glace et le chlorure d'ammonium. La phase éthérée est traitée comme dans les opérations décrites ci-dessus et la phase aqueuse est distillée, l'alcool cherché, soluble dans l'eau, s'éliminant sous forme d'azéotrope dans la tête ; cet azéotrope, étendu d'éther, est joint à la fraction éthérée et séché au carbonate de potassium. L'éther est éliminé au moyen d'une puissante colonne à reflux. On recueille alors d'abord un azéotrope eau-méthyl-vinyl-carbinol, puis cet alcool ; il reste, avec les proportions indiquées, une quantité minime de résines.

Le rendement, compte tenu de la récupération de l'alcool contenu dans l'azéotrope est de 80 o/o de l'acroléine employée, soit environ 64 o/o du magnésium et 58 o/o du bromure de méthyle.

L'alcool est transformé en bromure de crotyle par l'action du tribromure de phosphore. Le rendement obtenu en suivant la technique de Kirmann (8), c'est-à-dire en présence de 10 à 15 o/o de pyridine, n'est pas supérieur à celui obtenu en l'absence de pyridine.

On laisse tomber lentement, sur 1,1 molécule/g. de tribromure de phosphore, 3 molécules-g. de méthyl-vinyl-carbinol. La masse s'échauffe, on modère la réaction par un bain d'eau, sans chercher cependant à ralentir trop pour éviter des retards qui pourraient la rendre explosive au moment du déclenchement. Pratiquement, on maintient entre 50° et 65°. On peut distiller le résultat sous 50 mm., soit directement en présence des produits phosphoreux, soit après un rapide lavage alcalin et dessiccation au chlorure de calcium ; le rendement n'est pas sensiblement changé et reste supérieur à 90 o/o. Toutefois, le produit cherché n'est pas rectifié soigneusement, ce qui n'aurait d'ailleurs aucun sens, puisque le bromure de crotyle est en équilibre desmotropique avec l'éther bromhydrique normal du méthyl-vinyl-carbinol (9).

Le bromure de crotyle donnant les réactions de double décomposition bien plus vite que le bromure d'allyle (6 à 10 fois dans quelques cas étudiés), la réaction de duplication semble plus difficile à éviter lorsqu'on veut en préparer le magnésien. C'est pourquoi, dès l'abord, j'ai employé à la fois des dilutions plus grandes et un excès de magnésium plus grand que dans le cas du bromure d'allyle. J'ai par exemple employé 4 atomes/g. de magnésium pour 1 molécule/g. de bromure de crotyle étendue à 1 500 cm³ de l'éther anhydre, et j'ai réalisé une agitation extrêmement violente pendant tout le temps de l'addition.

Prévoyant un rendement médiocre en magnésien, j'ai ajouté seulement la moitié de la quantité théorique d'aldéhyde, sans prendre d'ailleurs des précautions spéciales dans cette condensation.

La suite des opérations a été faite suivant la même technique que dans la préparation des allyl-alcoyl-carbinols.

Malgré ces précautions complémentaires, le rendement ne dépasse guère 25 o/o de l'halogénure employé dans le cas le plus favorable, celui de l'aldéhyde propylique. En condensant l'aldéhyde éthylique, j'obtiens un alcool bouillant vers 125°, c'est-à-dire au même point que le dicrotyle linéaire préparé par MM. Lespieau et Heitzmann, et présent dans les produits de la réaction. Toute séparation par distillation étant impossible, j'ai eu recours à une séparation chimique.

Le mélange de carbure et d'alcool, étendu de six fois son volume d'éther a été traité par un large excès d'amidure de sodium pulvérisé, lorsque tout dégagement d'ammoniac a cessé, l'éther et les carbures ont été éliminés par distillation d'abord sous la pression atmosphérique, puis sous vide poussé pour éliminer les dernières traces de carbure.

Le résidu solide, mis en suspension dans beaucoup d'éther, a été attaqué par de la glace concassée en grand excès, pour éviter un échauffement lors de la décomposition. La couche éthérée a été soumise ensuite à la technique ordinaire.

Cette complication disparaît dans le cas des homologues séparables du dicrotyle par distillation fractionnée.

Toutefois, ayant condensé également l'acroléine et l'aldéhyde benzoïque au bromure de crotyl-magnésien, j'ai dans les deux cas distillé de l'alcool formé sous pression réduite; dans le premier cas à cause de sa fragilité, dans le second à cause de son point d'ébullition élevé. Mais l'alcool provenant de la condensation de l'acroléine peut être distillé une deuxième fois sous la pression atmosphérique, alors qu'il est débarrassé des résines qui se forment en même temps que lui.

Les quatre aldéhydes suivants : aldéhyde éthylique, aldéhyde propylique, aldéhyde acrylique, aldéhyde benzylique ont conduit à des alcools secondaires du type ramifié comme le démontre la présence d'une seule fréquence Raman très

voisine de 1642 dans la région éthylénique; les spectres Raman seront donnés à la fin de ce travail.

Je peux donc, d'ores et déjà, donner dans le tableau de constantes ci-dessous les formules réelles des quatre alcools nouveaux ainsi synthétisés :

Formules des alcools	Eb.	$d_4^{22^\circ}$	$n_D^{22^\circ}$	R. M.	R. M. th.
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2 \\ \\ \text{CHOH} - \text{CH}^3 \end{array}$	125°-126°	0,8429	1,4326	30,81	30,96
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2 \\ \\ \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3 \end{array}$	140°-141°	0,8452	1,4365	35,27	35,57
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2 \\ \\ \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2 \end{array}$	55°-56° s. 14 mm.	0,8630	1,4490	35,44	35,12
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2 \\ \\ \text{CHOH} - \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$	122°-123° s. 14 mm.	0,9894	1,5275	50,37	50,45

Les points d'ébullition sont bien ceux prévus pour des corps ayant les formules proposées; ils sont en effet légèrement inférieurs à ceux des alcools saturés correspondants, et l'apparition d'une double liaison en bout de chaîne abaisse régulièrement les points d'ébullition de 4° à 5°.

La fréquence Raman 1642 caractérise une double liaison indépendante en bout de la chaîne, et cette fréquence apparaît dans les quatre alcools; en réalité le troisième présente une bande irrésoluble s'étendant de 1642 à 1647. Or une des doubles liaisons n'est voisine d'aucune fonction, ce qui amène une fréquence 1642, l'autre, voisine d'une fonction alcool amenant une fréquence $1642 + 4 = 1646$. Le quatrième alcool présente une raie irrésoluble de fréquence moyenne 1640; or, ici, il ne faut pas espérer séparer la raie benzénique (1640) de la raie éthylénique (1642).

Je n'ai pas pu mettre en évidence une quantité même minime des alcools normalement attendus d'une condensation linéaire, ce qui ne veut pas dire qu'il ne s'en forme pas des traces, mais simplement trop peu pour permettre leur isolement.

Toutefois M. Prévost m'a confié l'alcool :



qu'il obtient en condensant le bromure de méthyl-magnésium et l'aldéhyde $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CHO}$. Or cet alcool bout à 138° , c'est-à-dire 13° plus haut que l'isomère que j'ai obtenu, ce qui est très normal puisqu'une ramification abaisse le point d'ébullition d'une douzaine de degrés en moyenne ; malgré mon application, je n'ai trouvé absolument rien bouillant vers 138° .

Les réfractions moléculaires des alcools ramifiés, sauf le troisième, présentent une légère dépression, tout comme dans le cas des alcools dérivant du bromure d'allyle, seul le troisième présente une exaltation d'ailleurs faible ; d'après ce que j'ai dit plus haut, il devrait avoir une réfraction moléculaire normale, étant à la fois α - et β -éthylénique ; il est toutefois possible qu'une trace de dicrotyle diminue légèrement sa densité, l'analyse ne s'y oppose pas ; d'ailleurs, en ayant obtenu peu, je n'ai pas pu réaliser une séparation rigoureuse, et une distillation conduite sous pression réduite vers 55° risque plus de laisser des produits de tête qu'une distillation faite sous la pression ordinaire vers 125° .

Ces quatre alcools étant entièrement nouveaux, je les ai analysés.

Analyse de l'alcool bouillant à 125° - 126° :

Subst. 0 g. 246 ; CO^2 : 0,651 ; H^2O : 0,255 ; C o/o : 72,05 ; H o/o : 11,51. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}$; C o/o : 72,00 ; H o/o : 12,00.

Analyse de l'alcool bouillant à 140° - 141° .

Subst. 0 g. 197 ; CO^2 : 0,536 ; H^2O : 0,255 ; C o/o : 74,25 ; H o/o : 11,61. Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$: C o/o : 73,68 ; H o/o : 12,28.

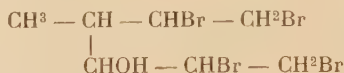
Analyse de l'alcool bouillant à 55° - 56° sous 14 mm :

Subst. 0 g. 321 ; CO^2 : 0,888 ; H^2O : 0,302 ; C o/o : 75,61 ; H o/o : 10,42. Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}$: C o/o : 75,00 ; H o/o : 10,71.

Ce dernier alcool, traité en solution chlorocarbonique par la quantité convenable de brome, conduit à plusieurs tétra-

bromures, dont un solide qui recristallisé dans l'alcool méthylique fond à 126°.

Analyse du bromure :



Subst. 0 g. 332; $\text{NO}^3\text{AgN}/10$, 31 cm³ 7; Br, 76,39. Br o/o dans $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{OBr}$: 76,92.

Analyse de l'alcool aromatique :

Subst. 0 g. 288; CO^2 : 0,851,5; H^2O : 0,220; C o/o : 80,63; H o/o : 8,48. Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}$: C o/o : 81,47, H o/o : 8,63.

PRÉPARATION D'UN ALCOOL β -ÉTHYLÉNIQUE A PARTIR DU CHLORURE DE CINNAMYLE

Rupe et Burgun (10) avaient essayé de préparer de l'alcool :



par condensation du chlorure de cinnamyl-magnésium et de l'aldéhyde éthylique. Ils partaient de 1 molécule-g. de chlorure de cinnamyle diluée de 150 cm³ d'éther et de 1 atome-g. de magnésium, et ajoutaient 1 molécule-g. d'aldéhyde. Mais ils n'obtenaient en fin de compte que des carbures de duplication. J'ai donc préparé à la fois le bromure et chlorure de cinnamyle pour tenter de nouveau cette préparation.

Le bromure de cinnamyle se forme presque quantitativement dans l'action de l'alcool cinnamique commercial sur le tribromure de phosphore en très léger excès; on sépare l'halogénure des produits phosphoreux en lavant à l'eau en présence d'éther; la phase étherée est séchée et, après éloignement de l'éther, on purifie le bromure par cristallisation fractionnée sans solvant.

La même méthode s'applique très mal à la préparation du chlorure, car le trichlorure de phosphore, en présence d'un

alcool primaire, donne beaucoup plus d'éther phosphoreux que d'éther chlorhydrique; le rendement n'atteint pas alors 20 o/o. Au contraire, en saturant l'alcool cinnamique par un courant d'acide chlorhydrique sec, l'éthérification se poursuit rapidement. Le produit étendu d'éther est lavé à l'eau et au carbonate de sodium dilué, séché et rectifié. Le rendement est de 80 o/o en produit passant à 130° sous 16 mm.

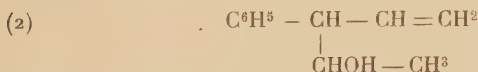
J'essayai d'abord de faire réagir 2 molécules/g. de bromure de cinnamyle dissoutes dans 1 litre d'éther sur 6 atomes/g. de magnésium, puis sur le réactif obtenu 0,5 molécule/g. d'aldéhyde dilué de son volume d'éther. Cependant, je n'obtins que les carbures dicinnamyliques décrits par M. Prévost (11) et un peu de propénylbenzène imputable, je pense, à l'action d'une trace d'humidité.

J'essayai ensuite le chlorure de cinnamyle, en utilisant un grand excès de magnésium (5 atomes/g. de magnésium pour 1 molécule-g. de chlorure) et un grand volume d'éther (1500 cm³). Le chlorure de cinnamyl-magnésium formé est traité par l'aldéhyde éthylique (0,5 molécule/g.). J'obtins finalement, à côté de traces de propénylbenzène, et de carbures de doublement abondants, une quantité importante d'un alcool bouillant entre 122° et 123° sous 14 mm.

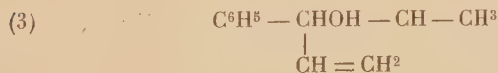
Cet alcool n'est pas le méthyl-cinnamyl-carbinol :



mais son isomère :

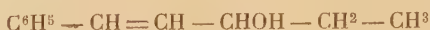


En effet, son point d'ébullition est le même que celui de l'isomère :



que j'ai décrit ci-dessus et qui est ramifié comme lui; au contraire un alcool non ramifié connu, de structure linéaire

voisine de celle du méthyl-cinnamyl-carbinol (1), l'éthyl-styryl-carbinol :



bout à 136° sous 11 mm. 5, c'est-à-dire 16° plus haut que les alcools ramifiés.

D'autre part le spectre Raman, en dehors des raies fortes aromatiques 1001 et 1601, présente une raie forte à 1641 cm.⁻¹.

Cette raie 1641 est la superposition de la raie benzénique 1640 et de la raie vinylique 1642 ; les deux raies étant bien entendu non séparées sur les clichés.

Or l'alcool linéaire (1), qui aurait la double liaison en position styrolénique, présenterait au moins deux sinon trois raies dans l'intervalle 1630-1670, et d'une intensité exceptionnelle.

Voici les constantes de l'alcool (2) :

Eb. 122°-123° sous 14 mm. ; $d_4^{24^\circ} = 0,9894$; $n_D^{24^\circ} = 1,5275$; R. M. : 50,37 ; R. M. Th. : 50,45.

Si on compare à celles de l'alcool (3) :

Eb. 123°-124° sous 14 mm. ; $d_4^{23^\circ} = 0,9873$; $n_D^{23^\circ} = 1,5260$; R. M. : 50,37.

On voit qu'elles sont extrêmement voisines, tout comme les fréquences Raman fondamentales.

Bien que l'identité des deux produits s'expliquât mal d'après leur origine, on eût pu en émettre l'hypothèse ; leur comportement chimique vis-à-vis du bisulfate de potassium par exemple, montrera clairement qu'ils sont différents.

Analyse de l'alcool (2). — Subst. 0 g. 286 ; CO₂ : 0,851 ; H₂O : 0,215 ; C 0/0 : 81,16 ; H 0/0 : 8,34. Calculé pour C¹¹H¹⁴O : C 0/0 : 81,47 ; H 0/0 : 8,63.

CHAPITRE II

DÉSHYDRATATION

MM. Prévost (12), d'une part, Delaby et Dumoulin (13) d'autre part, ont réussi à déshydrater catalytiquement les alcools α -éthyléniques par passage sur alumine à des températures comprises entre 280° et 360°. Le rendement atteint en général 75 o/o et s'élève, dans des cas particuliers, au-dessus de 90 o/o. Les carbures obtenus sont en grande majorité, sinon en totalité, des diènes conjugués; toutefois, le système de doubles liaisons conjuguées se déplace plus ou moins complètement, et dès que la molécule renferme plus de 5 atomes de carbone en ligne droite, on obtient un mélange d'au moins deux diènes conjugués.

Fournier (1) avait signalé que la déshydratation de l'éthylallyl-carbinol, par chauffage au bain d'huile en présence de bisulfate de potassium, est possible. Il indique que le carbure obtenu a deux doubles liaisons conjuguées, et le considère comme l'hexadiène-1-3, ce qui est vérifié par la suite. Mais le rendement est très médiocre, à peine 15 o/o.

J'ai d'abord essayé de déshydrater les alcools β -éthyléniques sur alumine, ce qui, comme je l'ai indiqué dans l'introduction, a conduit à un échec à peu près complet, sauf dans le cas d'un alcool tertiaire. Si l'alcool est secondaire ou primaire, il se montre très résistant vis-à-vis de l'alumine, et la fraction qui réagit cependant conduit seulement à des traces de carbure, tandis que la majeure partie subit une scission en propylène et aldéhyde.

L'inertie des alcools β -éthyléniques, comparée à la fragi-

lité de leurs isomères α -éthyléniques n'est pas surprenante, car l'hydroxyle situé en α par rapport à la liaison éthylénique se montre plus mobile qu'un hydroxyle de l'alcool saturé ou β -éthylénique; toutefois, la quantité très minime de carbure formé montre, entre autres choses, que les allyl-alcoyl-carbinols ne subissent pas sensiblement la transposition allyl propénylique en présence d'alumine; j'ai pu vérifier par la suite qu'ils ne la subissent même pas en présence de réactifs spécifiques de cette migration comme la potasse alcoolique. Néanmoins, la scission en propylène et aldéhyde était tout au moins inattendue.

Baeyer (14) avait signalé la scission facile des alcools acétyléniques :



dans des conditions diverses.

D'autre part, MM. Lespieau et Prévost, dans une expérience inédite avaient montré que le méthyl-éthynyl-carbinol se scinde quantitativement en aldéhyde éthylique et acétylène sur alumine à 280°. Mais le cas est très différent, la structure des alcools α -acétyléniques étant éloignée de celle des allyl-alcoyl-carbinols.

D'un autre côté, la similitude de certaines propriétés des radicaux vinyle et phényle pouvait permettre d'entrevoir une scission des benzyl-alcoyl-carbinols en aldéhyde et toluène; j'ai vérifié qu'il n'en est pas ainsi, et que ces alcools se déshydratent quantitativement sur l'alumine à 300° en formant uniquement des carbures styroléniques. La scission est donc spécifique des alcools α -acétyléniques et β -éthyléniques.

Devant l'échec de l'alumine, j'ai essayé de déshydrater les alcools β -éthyléniques par la méthode aux méthyl-xanthogénates. Cette méthode, extrêmement désagréable d'ailleurs, ne fournit que des rendements médiocres en carbures, qui sont des mélanges complexes.

Le bisulfate de potassium, employé comme dans l'expé-

rience de Fournier, a conduit à de bons rendements en carbure dans un seul cas, celui de l'alcool $C^6H^5 - CHOH - CH(CH^3) - \dot{C}H = CH^2$, à cause d'une part du point d'ébullition élevé de cet alcool, d'autre part de la position du noyau benzénique qui exalte considérablement la mobilité de l'hydroxyle.

Mais un catalyseur rarement employé pour la déshydratation : le bisulfate de sodium agissant à 170° sur l'alcool en phase vapeur, m'a donné des rendements voisins de 25 o/o en carbure, ce qui est acceptable, car l'alcool non déshydraté se retrouve inaltéré. Le carbure ainsi obtenu est encore un mélange dans lequel le diène conjugué normalement attendu semble dominer. Ce catalyseur déshydrate les alcools α - β' -biéthyléniques en donnant l'hexatriène-1-3-5 ou ses homologues, mais le rendement est faible, et les carbures ne sont pas obtenus à un grand état de pureté.

Voici quelques détails expérimentaux.

ESSAIS SUR ALUMINE

Préparation du catalyseur. — L'alumine est préparée par action d'un courant d'anhydride carbonique pur industriel sur l'aluminate de sodium commercial. Le précipité grenu est lavé 12 fois à l'eau distillée, desséché à l'étuve, et finement pulvérisé.

Dans un tube en verre pyrex de 20 mm. de diamètre intérieur et de 60 cm. de longueur, on introduit, entre deux tampons de coton de verre une colonne de 35 cm. environ formée par de l'alumine pulvérulente et de la ponce préalablement calcinée. Le tube est roulé sur lui-même, de façon à disposer l'alumine à la surface de la ponce et d'augmenter sa surface d'action.

Le tube est disposé à l'intérieur d'un four à résistance pouvant être porté à des températures comprises entre 200° et 400° .

Mode opératoire. — Le tube catalytique est relié à sa partie supérieure à une allonge portant une ampoule à robinet destinée à introduire l'alcool, et à sa partie inférieure à un réfrigérant qui condensera les produits peu volatils formés. Les gaz qui se dégageront éventuellement sont dirigés d'abord dans un laveur contenant de l'eau glacée, puis dans un laveur à brome, enfin dans un gazomètre. Ce dernier s'est montré d'ailleurs inutile, le seul gaz recueilli étant de l'air présent au début de l'expérience dans tout l'appareil.

Le four étant porté à 330° par exemple, on admet l'alcool très lentement (30 g. à l'heure environ).

Dans tous les cas, sauf dans celui d'un alcool tertiaire, j'ai pu constater qu'il n'apparaît pas d'eau dans le réfrigérant.

L'opération terminée, on purge l'appareil, pour récupérer les produits condensés dans les espaces nuisibles; le plus simple pour cela est d'admettre environ 2 cm³ d'eau dont les vapeurs produisent un balayage total.

Il reste à analyser d'une part les produits condensés par le réfrigérant, d'autre part ceux dissous dans l'eau glacée, enfin ceux absorbés dans le brome.

Les résultats diffèrent peu avec l'alcool employé, les différences d'ordre quantitatif étant seulement dues aux volatilités différentes des produits formés.

Le produit condensé par le réfrigérant contient un peu d'eau provenant : 1° de l'alumine; 2° du balayage; 3° (et en partie minime) de la réaction.

Il renferme en outre de l'alcool non déshydraté, des traces de carbure à même condensation en carbone, des traces de propylène et de l'aldéhyde.

Le laveur à eau glacée ne renferme guère que de l'aldéhyde non condensé dans le premier réceptacle.

Le laveur à brome contient du bromure de propylène, et une trace du tétrabromure du diène entraîné.

Dans chaque cas particulier, je me suis astreint à identifier l'aldéhyde et le carbure provenant de la scission; mais le

carbure provenant de la déshydratation, dont j'ai obtenu au plus 5 cm³ à partir de 70 g. d'alcool n'a pu être purifié en vue d'une identification certaine.

Allyl-carbinol : $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{OH}$.

Le passage de cet alcool sur alumine en laisse une grande partie inaltérée, une partie se résinifie. J'ai pu caractériser facilement l'aldéhyde formique, par son odeur, la coloration qu'il donne au réactif de Schiff, et qui s'intensifie par addition d'acide chlorhydrique, par la réduction facile du nitrate d'argent ammoniacal, et surtout par sa polymérisation en trioxyméthylène qui s'est faite spontanément au bout de quelques jours.

J'ai pu extraire également plus de 10 g. de bromure de propylène pur identifié par ses constantes physiques.

Par contre, il ne semble pas qu'il se soit formé de l'érythrène en quantité décelable, car son tétrabromure eût été trouvé comme résidu de la distillation du bromure de propylène.

Il semble donc que cet alcool, qui est primaire, est encore plus difficilement déshydratable que ses analogues secondaires.

Méthyl-allyl-carbinol : $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CHOH}-\text{CH}^3$.

Ici encore on récupère beaucoup d'alcool inaltéré.

J'ai pu isoler à partir de 65 g. d'alcool mis en œuvre :

9 g. d'aldéhyde éthylique identifié par ses constantes physiques et sa transformation en métaldéhyde ;

10 cm³ de bromure de propylène ;

3 cm³ d'un carbure bouillant vers 40° et contenant probablement le pentadiène-1-3 bouillant à 42° et des isomères.

Ethyl-allyl-carbinol :

Les résultats sont tout à fait semblables :

A partir de 70 g. de l'alcool j'ai pu isoler en dehors de 35 g. d'alcool récupéré et de résines.

5 g. d'aldéhyde propionique identifié par ses constantes et le point de fusion de sa semicarbazone ;

20 g. de bromure de propylène ;

5 g. d'un carbure bouillant de 67° à 78° que je n'ai pu fractionner ; les trois carbures possibles bouillant à 65°, 72°, 82° ; il s'agit peut-être d'un mélange des trois.

Vinyl-allyl-carbinol :

Il semblait que cet alcool, qui est une fois α -éthylénique, devait se déshydrater plus facilement que les précédents ; c'est peut être exact, mais l'hexatriène prévu, carbure fragile a pu se polymériser, ce qui est corroboré par la formation abondante de résines.

D'un autre côté la présence de la double liaison en favorise sans doute la scission, car, malgré la fragilité de l'acroléine, j'ai pu en isoler des quantités notables (12 g. à partir de 70 g. d'alcool). Cet aldéhyde a été identifié par ses constantes physiques, et sa transformation spontanée en disacryle ; d'ailleurs son odeur eût suffi à l'identifier.

J'ai trouvé également du bromure de propylène, et 5 g. d'un carbure bouillant mal vers 75° et qui s'est polymérisé rapidement. S'il s'agit d'hexatriène-1-3-5, il n'était pas pur, car je n'ai pu en tirer que des traces de dibromure d'odeur caractéristique fondant à 85°.

Enfin, M. Prévost m'a confié une quinzaine de grammes de l'alcool :



qui est lui aussi β -éthylénique.

Cet alcool se déshydrate un peu plus complètement que les analogues allylés ; j'ai en effet isolé environ 4 g. de carbure bouillant vers 70° - 80° , mais il se fait simultanément de l'aldéhyde éthylique, qui n'a pu être ici caractérisé que par ses propriétés réductrices et son action sur le réactif de Schiff, et j'ai réussi à isoler quelques grammes de bromure de butène-2, ce qui montre l'analogie au moins qualitative du comportement des alcools allylés et des alcools crotylés.

Par contre les alcools suivants se déshydratent :

Diméthyl-allyl-carbinol : $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{COH}(\text{CH}^3)^2$.

A partir de 35 g. d'alcool tertiaire j'ai obtenu 22 cm³ d'un mélange de carbures bouillant de 60° à 75° , avec, semble-t-il, deux paliers, l'un vers 61° , l'autre vers 74° . Les diènes ramifiés en C⁶ étudiés depuis par M. Dupont étaient alors trop mal connus pour que je puisse espérer identifier ces fractions mal séparés ($d_4^{20^{\circ}} = 0,695$; $n_D^{20^{\circ}} = 1,417$).

Ici, je n'ai pu mettre en évidence ni l'acétone, ni le propylène ; il n'y a donc plus de scission.

La déshydratation du phényl-2 éthanol-1 et celle du phényl-3 éthanol-2 sur alumine à 330° ne donnent ni toluène, ni aldéhyde benzoïque, mais respectivement le styrolène et le propénylbenzène.

Ces carbures ont été identifiés par leurs constantes physiques et le point de fusion de leurs dibromures.

Le rendement dépasse 50 o/o et l'alcool non déshydraté est presque intégralement récupéré. La déshydratation sur alumine n'est donc pas là non plus très rapide.

On sait (15) que les alcools α -phénylés, difficilement déshydratés par les acides dilués, le sont au contraire, et avec de bons rendements, par chauffage lent avec de la potasse en morceaux. On aurait pu espérer réussir avec les alcools α -vinylés ; il n'en est rien avec les premiers termes, sans doute trop volatils pour cela. Ces alcools demeurent inaltérés,

et ne se transforment pas en propényl-alcoyl-carbinols.

Je montrerai dans le chapitre IV qu'il n'en est plus de même de l'alcool $C^6H^5 - CH(CHOH - CH^3) - CH = CH^2$, sans doute à cause de la présence du noyau benzénique; c'est lui, et non la fonction alcool, qui « attire » la double liaison. Mais je dois signaler ici que l'isomérisation en alcool styrolénique s'accompagne d'une scission donnant entre autres choses du propénylbenzène. Je n'ai pu préparer assez de cet alcool pour voir si cette scission a lieu aussi sur alumine.

DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS β -ÉTHYLÉNIQUES PAR LA MÉTHODE AUX MÉTHYL-XANTHOGÉNANES

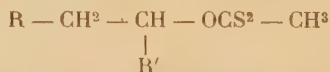
J'ai voulu voir si la méthode aux méthyl-xanthogénates décrite par Tschugæff (16), permettrait la déshydratation des alcools β -éthyléniques en diènes définis avec les rendements acceptables.

Je rappelle les réactions utilisées dans cette méthode :

L'alcool que j'écrirai pour simplifier $R - CH^2 - CHOH - R'$ est transformé en dérivé sodé $R - CH^2 - CHONa - R'$; celui-ci, fixant le sulfure de carbone, forme un xanthogénate :



que le sulfate de méthyle transforme en méthyl-xanthogénate :



ce dernier se décompose par chauffage dans le toluène bouillant en thiométhanol CH^3SH , oxysulfure de carbone COS , et carbure éthylénique :



Cette méthode, assez douce, est réputée conduire à un carbure unique lorsque l'alcool de départ est primaire, et

dans les autres cas à des carbures relativement simples; en particulier elle s'applique bien à la déshydratation d'alcools hydroterpéniques en terpènes.

Les alcools éthyléniques peuvent être sodés au sodium; mais afin d'éviter une hydrogénation possible, j'ai préféré employer à ce propos l'amidure de sodium.

J'ai fait tomber goutte à goutte 25 g. d'éthyl-allyl-carbinol sur 11 g. d'amidure de sodium pulvérisé, en suspension dans 50 cm³ de xylène; après 1/4 d'heure de contact à 60°, j'ai décanté pour éliminer l'excès d'amidure de sodium.

A la solution de l'alcoolate dans le xylène, j'ai ajouté 150 cm³ d'éther anhydre, puis 20 g. de sulfure de carbone, en refroidissant, enfin 16 g. de sulfate de diméthylque fraîchement distillé. Après 4 heures d'ébullition au bain-marie, la réaction est terminée; on filtre pour éliminer le sulfate de sodium.

J'ai alors chassé l'éther complètement; puis chauffé progressivement, jusqu'à l'ébullition de xylène.

Il se fait à ce moment un dégagement gazeux abondant qui entraîne le carbure libéré en même temps, et un peu de xylène; on en condense la majeure partie par un bon réfrigérant, et on envoie les gaz dans la potasse concentrée, puis dans une solution d'hypochlorite de sodium, car ils sont malodorants et toxiques.

On cohobe une ou deux fois le distillat.

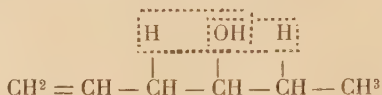
Il est ensuite lavé à l'eau et aux alcalis dilués, puis séché sur chlorure de calcium.

La rectification m'a permis de séparer environ 10 cm³ de carbure dont la majeure partie passe de 70° à 71°; voici les constantes de fraction 70°-71° :

$$d_4^{22} = 0,7058; n_D^{22} = 1,4265.$$

La réfraction moléculaire ainsi calculée est 29,80, le nombre théorique est 28,97, soit une exaltation d'une unité environ.

Or l'hexadiène-1-4 bout à 65°-66° et ne présente pas d'exaltation de réfraction moléculaire, l'hexadiène-1-3 bout à 72°-73° et présente une exaltation de 1,7, il s'ensuit qu'il est probable qu'il se forme ici un mélange de deux carbures :



La déshydratation ne se fait donc pas uniquement en diènes conjugués.

Toutefois, le rendement n'est pas excellent : 35 o/o à peine, et la méthode, puisqu'elle ne conduit pas à un corps unique, ne paraît pas particulièrement intéressante.

DÉSHYDRATATION SUR BISULFATE DE POTASSIUM OU DE SODIUM

Parmi tous les alcools que j'ai préparés, seul l'un d'eux, appartenant à la série aromatique :



se déshydrate facilement, lorsqu'on le chauffe à feu nu en présence d'un peu de bisulfate de potassium (0 g. 5 pour 20 g. d'alcool).

Il distille un mélange d'eau et de carbure, le rendement en ce dernier étant supérieur à 80 o/o.

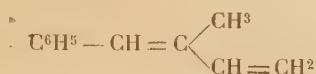
Le carbure obtenu bout à point fixe à 101°-102° sous 14 mm. ; voici ses constantes :

$$d_4^{19^\circ} = 0,9393 ; n_D^{19^\circ} = 1,5762 ; \text{R. M.} : 50,73 ; \text{R. M. Th.} : 48,46.$$

Soit une exaltation supérieure à deux unités.

Spectre Raman : en dehors des raies benzéniques 1003 et 1603, une bande épaisse extrêmement intense, s'étendant

de 1 627 à 1 642, caractérise la conjugaison des doubles liaisons ; ce carbure doit être :



Les alcoyl-allyl-carbinols ne peuvent être déshydratés par cette méthode, il y a formation partielle d'eau, une partie de l'alcool distille inaltérée, il se forme des résines et le rendement en carbure est négligeable.

Pour déshydrater ces alcools, j'ai eu recours au passage de leurs vapeurs sur de la ponce imbibée de bisulfate de sodium et maintenue à 170°. Cette technique a l'avantage de permettre des températures plus élevées que celles réalisables en phase liquide, et surtout de soustraire immédiatement le carbure à l'action sur bisulfate.

Le catalyseur est ainsi préparé :

A 50 g. de sulfate de sodium anhydre, on ajoute 30 g. d'acide sulfurique à 66° Baumé, soit un peu moins que la quantité nécessaire pour obtenir uniquement le sulfate acide.

On fond dans une capsule en porcelaine, sans dépasser 190°.

Au liquide obtenu, on incorpore en maintenant la température vers 180°, un gros excès de ponce granulée que l'on triture jusqu'à disparition apparente de liquide.

Après refroidissement, la ponce imprégnée de bisulfate est employée au remplissage d'un tube de catalyse monté comme dans la tentative de la déshydratation sur alumine.

J'ai opéré entre 165° et 175°, l'alcool s'écoulant à une vitesse très lente (6 cm³ à l'heure environ).

Le réfrigérant condense un peu d'eau, de l'alcool non déshydraté et des carbures biéthyléniques (ou triéthyléniques selon l'alcool expérimenté). Il est important, avant de traiter les produits condensés, de les laver plusieurs fois à l'eau alcaline ; en effet des traces de bisulfate entraîné, des traces

d'anhydride sulfureux provenant de la réduction partielle du bisulfate, provoquent des réactions accessoires pendant la rectification, et la polymérisation des diènes.

Ethyl-allyl-carbinols :



J'ai obtenu avec un rendement de 35 o/o environ un carbure bouillant en majeure partie de 71° à 73°, et j'ai récupéré 50 o/o de l'alcool mis en œuvre.

Les constantes de la fraction 71°-73° :

$$d_{4^{\circ}}^{22^{\circ}} = 0,7097; n_{\text{D}}^{22^{\circ}} = 1,4257$$

sont très proches de celles de la même fraction du carbure obtenu par la méthode aux méthyl-xanthogénates ; il contient probablement lui aussi des hexadiènes-1-3 et -1-4.

Le bisulfate de sodium ne provoque pas lui non plus la formation unique de diènes conjugués.

Vinyl-allyl-carbinol :



Le rendement est très voisin de celui de l'opération précédente, 35 o/o environ de carbure ; j'ai récupéré 40 o/o de l'alcool mis en œuvre. Ce carbure est tout au moins riche en hexatriène-1-3-5. Il passe en effet presque en totalité entre 77° et 78°, point d'ébullition de l'hexatriène ; voici les constantes :

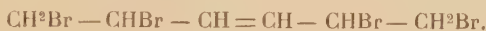
$$d_{4^{\circ}}^{21^{\circ}} = 0,7715; n_{\text{D}}^{21^{\circ}} = 1,4972; \text{R. M.} : 30,43; \text{R. M.} : 28,50.$$

L'exaltation de deux unités indique certainement la présence de doubles liaisons conjuguées ; d'ailleurs l'hexatriène, corps instable, polymérisable et oxydable, et difficile à obtenir tout à fait pur comme en témoignent les constantes assez divergentes trouvées dans la littérature. Les échantillons les plus purs présentent une exaltation de 2,4 unités.

Le spectre Raman de l'hexatriène est très intense; il comprend une raie forte 1 402, dans la région des liaisons simples carbone-carbone, et deux raies dans la région éthy-lénique: 1 628 et 1 643, toutes deux extrêmement intenses. Ces raies qui apparaissent déjà après quelques minutes de pose, présentent un abaissement de fréquence vis-à-vis des raies des liaisons éthy-léniques indépendantes de même position (1 642 et 1 676).

Enfin l'identité de l'hexatriène a été prouvée par le passage facile à un tétrabromure cristallisé.

Celui-ci se forme dans l'addition de quatre atomes de brome par molécule en solution chloroformique; il fond à 109°, point déjà indiqué par Griner (17), qui d'ailleurs lui attribue une formule incorrecte, sa constitution est :



Allyl-propényl-carbinol :



Les résultats sont très semblables aux précédents.

Le carbure obtenu bout à 100°-102° et voici ses constantes :

$$d_{44}^{22^\circ} = 0,7600; n_{44}^{22^\circ} = 1,4798; \text{R. M. : } 35,13; \text{R. M. Th. : } 33,12.$$

L'exaltation légèrement supérieure à celle trouvée pour l'hexatriène décèle ici encore la double conjugaison.

Le carbure est vraisemblablement l'heptatriène-1-3-5 :



à peine entrevu par Enklaar (18).

Si le corps n'a pas été bien privé de toute trace d'anhy-dride sulfureux, il se polymérise rapidement; dès le lende-main il devient très visqueux; au bout de quelques jours il se forme un véritable verre.

Vinyl-butène-1-yle-3-carbinol
(méthyl-4-hexadiène-1-5-ol-3) :



Disposant de moins de 15 g. de cet alcool, je n'ai pas réussi à établir très nettement le bilan de sa déshydratation.

J'ai recueilli 2 à 3 g. de carbure bouillant entre 92° et 94° :

$$d_4^{22} = 0,7856; n_D^{22} = 1,4950; \text{R. M.} : 34,89; \text{R. M. Th.} : 33,89.$$

Ce carbure contient vraisemblablement du méthyl-3-hexatriène-1-3-5; toutefois l'exaltation un peu faible, due à une densité qui paraît trop forte de 2 o/o montre qu'il n'était sans doute pas très pur, j'en ai eu trop peu pour purifier.

CONCLUSION

La déshydratation des alcools β-éthyléniques, quel que soit le procédé employé, se fait toujours avec des rendements médiocres; on ne peut la considérer comme une méthode pratique de préparation des diènes ou des triènes.

CHAPITRE III

DÉSHYDROGÉNATION

MM. Delaby et Dumoulin ont étudié la déshydrogénation catalytique des alcools α -éthyléniques sur cuivre et sur nickel réduit; la température optima pour obtenir une transformation des alcools sans destruction de la molécule est 300° en présence de cuivre, et 200° en présence de nickel

Ils ont obtenu des cétones saturées à partir des alcools secondaires, tout se passant comme si l'hydrogène libéré dans la transformation de la fonction alcool en fonction cétone se refixait immédiatement et intégralement sur la liaison éthylénique. Il s'agit en somme d'une isomérisation et non d'une déshydrogénation.

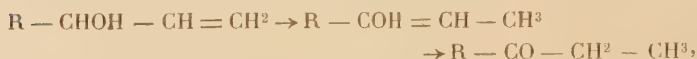
Les mêmes auteurs ont cherché à obtenir les cétones éthyléniques en opérant sous pression réduite, ce qui diminue la pression partielle de l'hydrogène; mais ils n'ont pu réussir.

MM. Sabatier et Senderens (19), avaient constaté antérieurement que l'alcool allylique, passant sur le cuivre réduit à des températures comprises entre 180° et 300°, ne donne naissance qu'à un faible dégagement d'hydrogène, celui-ci se refixant presque intégralement sur l'acroléine formé; il se forme en effet le propanol, à côté de quantités négligeables d'acroléine.

Bouveault (20) avait cherché, lui aussi, dans le cas des alcools primaires à éviter la refixation d'hydrogène en opérant sous pression réduite, pour des raisons de simplicité expérimentale, il s'adressa à des substances peu volatiles, le géraniol et l'alcool undécylénique. Chose curieuse, tandis

que sur cuivre le géraniol se déshydrogène en citral, l'alcool undécylénique s'isomérise en aldéhyde undécylénique.

Les échecs éprouvés dans les tentatives de déshydrogénation pure et simple de la fonction alcool pouvaient s'expliquer soit par la fixation immédiate et quantitative de l'hydrogène sur la liaison éthylénique, soit par une double transposition allylique de l'hydrogène :



la seconde hypothèse n'expliquant pas cependant les traces d'aldéhyde éthylénique rencontrées dans le cas des alcools primaires.

Dans la première hypothèse, les alcools β -éthyléniques devaient se comporter à peu près comme leurs isomères α -éthyléniques; dans la seconde, ils devaient s'isomériser plus difficilement, puisque le mécanisme de la transposition allylique exigeait leur transformation préalable en alcools α -éthyléniques.

Toutefois l'obtention exclusive ou prépondérante, dans le cas des alcools β -éthyléniques de cétones non saturées, eût été un argument en faveur du second mécanisme, le premier n'expliquant pas de telles divergences dans les résultats.

De fait, j'ai, dans toutes mes expériences, constaté le dégagement de quantités variables d'hydrogène, mais toujours assez faibles, et j'ai pu caractériser, au moins dans un cas, des quantités notables d'aldéhyde non saturé.

Ces résultats, intermédiaires entre ceux que l'une ou l'autre hypothèse eût fait prévoir, ne permettent aucune conclusion certaine sur le mécanisme de l'isomérisation des alcools β -éthyléniques et par conséquent sur celui de la déshydrogénation de leurs isomères α . Toutefois, comme dans le cas des alcools β -éthyléniques, le départ et la refixation d'hydrogène semblent plus probables qu'une suite de trois migrations allyliques, on peut conclure que s'il en est bien ainsi, la

refixation n'est pas loin d'être quantitative, ce qui rend inutile la seconde hypothèse pour les isomère α .

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE

Les catalyseurs ont été préparés suivant les techniques habituelles de MM. Sabatier et Senderens (21). Le cuivre s'obtient par réduction, dans le tube même où il doit être utilisé, d'oxyde de cuivre provenant de la calcination du nitrate par l'hydrogène pur à 250°-280°. Le nickel est préparé dans les mêmes conditions, mais la réduction a lieu vers 300°.

Le tube catalyseur est monté comme dans les expériences de déshydratation, mais les gaz éventuellement formés sont directement reçus dans un gazomètre après condensation des liquides.

Ces gaz sont toujours constitués par de l'hydrogène, contenant très peu de propylène, dont on le débarrasse par un lavage au brome dilué dans le tétrachlorure de carbone. Comme les volumes recueillis sont toujours petits, 300 à 500 cm³ d'ordinaire, j'ai tenu à vérifier que cet hydrogène n'était pas dû à la désorption du gaz fixé sur le catalyseur ; il n'en est rien, car la quantité d'hydrogène recueilli reste proportionnelle à la quantité d'alcool admis, alors que l'hydrogène désorbé s'éliminerait surtout au commencement de l'opération.

Dans toutes ces expériences, l'analyse du produit condensé est pénible. En effet, même en opérant très lentement à 300° sur cuivre ou à 200° sur nickel, la transformation est loin d'être totale ; or la cétone éthylénique attendue, la cétone saturée, l'alcool non transformé ont des points d'ébullition très voisins. L'existence d'une cétone β -éthylénique est d'ailleurs extrêmement peu probable, ces corps s'isomérisant en cétones α -éthyléniques dans des conditions bien plus douces.

Si j'ai pu séparer des fractions présentant les constantes

des cétones saturées attendues, il n'est nullement démontré que ces cétones étaient pures, car ces constantes diffèrent extrêmement peu de celles de l'alcool de départ; c'est pour quoi j'ai eu recours aux semi-carbazones pour l'identification. Pour ces mêmes raisons les rendements sont incertains, mais paraissent dépasser nettement 50 o/o.

J'ai été plus heureux dans le cas des alcools primaires, surtout en opérant sous pression semi-réduite, en effet, les points d'ébullition des deux aldéhydes attendus sont très différents entre eux, et nettement inférieurs à celui de l'alcool de départ.

La présence de traces de propylène dans l'hydrogène recueilli indique une scission partielle, donc la formation simultanée d'aldéhyde moins condensé. Comme dans le cas le plus favorable, il ne s'en serait fait qu'un décigramme environ, son identification apparaissait comme difficile; je n'ai pu le déceler.

*Ethyl-allyl-carbinol sur cuivre
à la pression ordinaire à 300°.*

Parti de 30 g. d'alcool, j'ai pu mettre en évidence parmi les produits de la réaction :

- 1° de l'hydrogène (environ 500 cm³);
- 2° du propylène (environ 1 g. de dibromure);
- 3° un mélange d'alcool et de cétones.

L'éthyl-propyl-cétone bout à 123°, l'éthyl-propényl-cétone à 137°, l'alcool de départ à 131°.

La portion de tête, bouillant de 122° à 124° a des constantes suivantes :

$$d^{22} = 0,8266; n^{22} = 1,4105.$$

Si on suppose constituée par l'éthyl-propyl-cétone, on calcule une réfraction moléculaire de 29,92, pour 29,97 théo-

rique. Ce serait une bonne coïncidence sans la remarque ci-dessus.

Par l'action de 2 g. de cette fraction sur la solution dans 6 g. d'eau, de 2 g. 2 de chlorhydrate de semi-carbazide et de 3 g. d'acétate de sodium, il apparaît un abondant précipité cristallin. Celui-ci purifié par recristallisation dans l'alcool à 60° fournit des aiguilles fusibles à 110°. M. Delaby indique 110°5 pour le point de fusion de la semi-carbazone de l'hexanone-3.

J'ai analysé cette semi-carbazone :

Subst. : 0 g. 104 ; N² humide à 17° sous 758 mm. : 24 cm³ 3 ; N 0/0, 26,76. N 0/0 calculé pour C⁷H¹⁵ON³ : 26,69.

Au-dessus de 131°, point d'ébullition de l'alcool récupéré, je n'ai recueilli que quelques gouttes de liquide ; les derniers, bouillant vers 133° ce qui est encore éloigné du point d'ébullition 137° de la cétone éthylénique, traitées par la semi-carbazide n'ont fourni que quelques cristaux trop peu abondants pour être purifiés ; malgré la présence d'hydrogène, celle de la cétone éthylénique est donc insuffisamment démontrée.

*Méthyl-allyl-carbinol sur cuivre,
à la pression ordinaire à 300°.*

Les résultats sont tout à fait analogues ; à partir de 20 g. de l'alcool, j'ai obtenu :

1° un volume gazeux de 300 cm³ dont 30 cm³ absorbables par le brome le reste étant de l'hydrogène ;

2° la méthyl-propyl-cétone (8 g. environ).

Eb. 102°-103° ; $d^{22} = 0,8119$; $n^{22} = 1,4035$; R. M. : 25,35 ; R. M. th. : 25,30.

Je n'ai pu mettre en évidence la présence d'une cétone non-saturée.

*Allyl-carbinol sur cuivre,
à la pression ordinaire à 200°.*

Parti de 20 g. d'alcool, j'ai recueilli :

1° 500 cm³ d'hydrogène, où je n'ai pu déceler le propylène ;

2° 10 g. environ d'aldéhyde butylique :

Eb. 75°-77° ; $d_{40}^{20} = 0,8342$; $n_D^{20} = 1,3870$; R. M. : 20,36 ;
R. M. th. : 20,68. Semi-carbazone : F : 106°.

3° 3 g. environ d'aldéhyde crotonique :

Eb. 100°-104° ; semi-carbazone F : 194°.

Il y a en outre environ 2 g. de résine. L'alcool paraît complètement transformé, le rendement, en tenant compte des écarts de distillation mélanges de deux aldéhydes, approche ici exceptionnellement 80 o/o en l'ensemble des aldéhydes.

*Vinyl-allyl-carbinol sur cuivre,
à la pression ordinaire à 200°.*

Avec cet alcool biéthylénique, on n'obtient que des résines à 300° ; je n'ai pas non plus réussi sur nickel, ni à 200°, ni aux températures plus élevées.

Sur cuivre à 200° seulement, j'ai obtenu, à partir de 10 g. d'alcool, 3 g. environ de cétone bouillant vers 135°.

Eb. 135°-137° ; $d_{40}^{25} = 0,8585$; $n_D^{25} = 1,4370$; R. M. : 29,88 ;
R. M. th. = 29,50.

L'exaltation est trop faible pour une cétone α -éthylénique pure ; toutefois la fraction 135°-137° contient de l'éthyl-propényl-cétone :



car, traitée par un défaut de semi-carbazide, elle fournit la semi-carbazone fondant à 157°, point indiqué par M. Blaise (22).

Conformément à mes prévisions, la cétone s'est isomérisée; en effet, le produit primaire de la transformation ne peut être que la vinyl-propyl-cétone ou l'éthyl-allyl-cétone; il est probable que la première se polymérise, ce qui explique les résines et le mauvais rendement, tandis que la seconde s'isomérisé en cétone propénylée stable.

Il ne se fait pas d'hydrogène.

*Ethyl-allyl-carbinol sur nickel
à la pression ordinaire à 200°.*

Les résultats sont sensiblement les mêmes que sur cuivre; mais les rendements en cétone saturée sont meilleurs et approchent 80 o/o.

Si j'ai abandonné le nickel pour le cuivre, c'est que le nickel que j'avais utilisé tout d'abord préparé à partir du formiate ne m'avait donné que des déboires. Malgré la présence d'hydrogène, je n'ai pu, ici non plus isoler la cétone éthylénique.

J'ai vérifié l'identité de la cétone saturée par le point de fusion de sa semi-carbazone.

*Allyl-carbinol sur cuivre à 300°
sous pression semi-réduite.*

L'appareil a été légèrement modifié; pour condenser les produits formés sous une pression voisine de 40 mm.; j'ai fait passer les gaz sortant du four à catalyse dans un tube en U plongé dans un bon mélange réfrigérant.

Je n'ai pu recueillir les produits gazeux.

Le liquide condensé est essentiellement formé d'aldéhyde crotonique (Eb. 102°-104°, semi-carbazone F : 194°), l'aldéhyde butylique, plus volatil ne s'étant que partiellement condensé.

Cette expérience sommaire montre cependant que le ren-

dement en aldéhyde éthylénique est augmenté par la diminution de la pression ; il passe en effet de 15 à 40 o/o environ.

Bien qu'il y ait espoir, par l'emploi du nickel, d'augmenter les rendements obtenus sur cuivre, la transformation des alcools β -éthyléniques en cétones saturées ne semble présenter aucun intérêt pratique, puisque nous disposons de meilleures méthodes de préparations de ces cétones ; il eût été intéressant d'arriver à des cétones non saturées moins accessibles ; il semble qu'il faille renoncer à cet espoir. Quant aux aldéhydes α -éthyléniques ; il ne faut pas non plus les espérer par cette méthode, car la réaction de préparation de l'allyl-carbinol ne peut se généraliser pour l'obtention des autres alcools primaires β -éthyléniques ; il existe d'ailleurs d'autres moyens plus rémunérateurs pour atteindre les homologues de l'aldéhyde crotonique.

Les résultats de cette étude sont donc purement théoriques.

CHAPITRE IV

ISOMÉRISATIONS

L'isomérisation des alcools β -éthyléniques en alcools α -éthyléniques est-elle possible ?

Il n'y a, *a priori*, aucune raison de le penser :

On sait en effet que les doubles liaisons ont tendance à se conjuguer, ce qui explique en particulier l'isomérisation des aldéhydes, cétones, et acides β -éthyléniques en aldéhydes, cétones, acides α -éthyléniques et aussi la transposition allyl-propénylique des dérivés allylés du noyau benzénique, mais la fonction alcool ne comporte pas de double liaison.

Cependant la migration des liaisons éthyléniques en bout de chaîne en absence de toute autre liaison multiple dans la molécule, a été obtenue, dans les conditions brutales il est vrai.

Les carbures $R - CH^2 - CH = CH^2$ s'isomérisent en carbures $R - CH = CH - CH^3$ par passage sur l'alumine à 300° comme l'ont montré Norris et Reuter (23).

C'est pourquoi, on pouvait attendre des alcools :

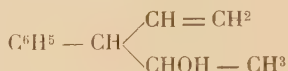


une telle transposition en alcools :



J'ai vainement cherché à réaliser une telle migration en chauffant longuement les alcoyl-allyl-carbinols en tube scellé avec de la potasse alcoolique ; j'ai retrouvé seulement un peu d'alcool inaltéré et beaucoup de résines.

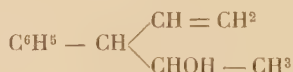
Ce n'est que pour l'alcool :



qu'une telle transposition est possible, mais ici c'est sa tendance à la conjugaison avec les liaisons de Kékulé et non sa tendance à se rapprocher de l'hydroxyle qui a provoqué la migration de la liaison terminale.

J'ai donc, après plusieurs essais infructueux avec la potasse alcoolique en tube scellé, fait appel à l'action de la potasse en solution dans l'alcool amylique.

10 g. de l'alcool :



ont été chauffés à 125° pendant 4 heures avec 20 g. d'alcool amylique tenant en solution de 5 g. de potasse.

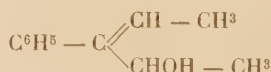
Après le lavage à l'eau, la couche organique desséchée a été rectifiée; en dehors de l'alcool amylique, j'ai recueilli :

2 g. de propényl-benzène (Eb. 176°) caractérisé par ses constantes et par le point de fusion de son dibromure.

3 g. environ d'un nouvel alcool :

Eb. 130° sous 14 mm.; $d_{40}^{23} = 0,9803$; $n_D^{23} = 1,5395$; R. M. : 51,84; R. M. th. : 50,54.

Cet alcool a pour formule :



en effet :

I. Il bout 7° plus haut que l'alcool de départ, cet écart représente bien le passage d'un dérivé allylique à un dérivé propénylique.

II. La réfraction moléculaire présente une exaltation de 1,4 unité, c'est-à-dire celle que l'on observe chez tous les carbures styroléniques.

III. Le spectre Raman présente les fréquences fondamentales : 1003, 1599, 1647, 1661, les deux dernières raies sont intenses. Celles de l'alcool de départ étant : 1001, 1601, 1641.

Les deux premières raies caractérisent dans l'un et l'autre cas le noyau benzénique.

Or quand nous passons d'un carbure vinyli acyclique $R - CH = CH^2$ au styrolène $C^6H^5 - CH = CH^2$ la fréquence vinylique 1642 devient 1631, soit un abaissement de 11 unités.

Un carbure possédant le groupement $R - CH = CH - CH^3$ présente les fréquences : 1658 si les hydrogènes sont en cis, 1674 s'ils sont trans, et les deux fréquences si les deux isomères existent.

Admettons que les effets de la substitution de $CHOH - CH^3$ modifiant peu ces fréquences (en effet une substitution l'abaisse légèrement et une fonction alcoolique la relève en général).

La conjugaison du noyau abaisserait les fréquences 1674 et 1658 de 11 unités, de sorte que les fréquences prévues seraient :

1647 et 1663.

J'ai trouvé 1647 et 1661, ce qui est très satisfaisant, à supposer que l'alcool contienne les deux isomères géométriques possibles.

Quant au propényl-benzène, son origine est sans doute due à la scission de l'alcool en aldéhyde éthylique et allyl-benzène, celui-ci subissant ultérieurement la migration allyl-propénylique; bien entendu on ne pouvait espérer retrouver de l'aldéhyde dans un milieu si nettement alcalin.

Isomérisation du vinyl-allyl-carbinol.

Dans ce cas comme dans celui des alcools monoéthyléniques, les tentatives de transposition par la potasse en vinyl-

propényl-carbinol ont échoué, il ne se fait que des résines.

Mais j'ai pu passer à deux autres alcools isomères :

L'hexadiène-2-5 ol-1



en appliquant les méthodes de la transposition allylique décrites par MM. Bouis (24) et Prévost (25) et l'hexadiène-2-4 ol-1.



par isomérisation allyl-propénylique du précédent.

Passage à l'hexadiène-2-5 ol-1.

Le vinyl-allyl-carbinol est transformé en éther bromhydrique par l'action de tribromure de phosphore. La technique est celle décrite dans la préparation de bromure de crotyle (p. 16).

L'éther bromhydrique obtenu n'est pas un corps pur ; il bout en effet de 40° à 57°, sous 14 mm., toutefois en grande majorité de 55° à 57°, et cette fraction, redistillée redonne toujours une tête 40°-55° assez abondante ; il y aurait donc desmotropie entre deux bromures, l'un bouillant au-dessous de 40° sous 14 mm. l'autre au-dessus de 57°. La vitesse de l'isomérisation restant relativement lente, les séparations approchées sont possibles, des séparations rigoureuses qui exigeraient une distillation très lente ne le sont pas.

MM. Young et Prater (26) ont étudié attentivement une desmotropie analogie entre le bromure de crotyle et l'éther bromhydrique du méthyl-vinyl-carbinol ; M. Prévost avait signalé auparavant le même fait à propos des dibromures d'érythrène (27).

Ici les deux bromures desmotropes seraient :



Ceci est conformé par l'identité des réfractions moléculaires de deux fractions arbitraires :

En effet, j'ai mesuré les constantes des deux fractions suivantes :

Fraction 40°-48° :

$$d_{4^{\circ}}^{24^{\circ}} = 1,2410; n_D^{24^{\circ}} = 1,4840; \text{R. M. : } 37,11; \text{R. M. th. : } 36,73.$$

Fraction 48°-57° :

$$d_{4^{\circ}}^{24^{\circ}} = 1,2690; n_D^{24^{\circ}} = 1,4944; \text{R. M. : } 37,06; \text{R. M. th. : } 36,73.$$

Les teneurs en brome des deux échantillons sont également correctes :

Fraction 40°-48°. — Subst. : 0 g. 412; NO^3Ag ; N/10 équiv. : 25,5; Br o/o : 49,51.

Fraction 48°-57°. — Subst. : 0 g. 335; NO^3Ag ; N/10 équiv. : 20,80; Br o/o : 49,67. Br o/o calculé dans $\text{C}^6\text{H}^9\text{Br}$: 49,68.

Le spectre Raman de la seconde fraction présente deux raies éthyléniques fortes, dont les fréquences sont respectivement 1642 et 1666 cm^{-1} .

La première caractérise une double liaison en bout de chaîne, la seconde caractérise une double liaison en milieu de chaîne (fréquence 1674), abaissée de quelques unités par la présence du groupe CH^2Br , ainsi que l'ont montré MM. Bourguet et Piaux (28) dans des cas plus simples.

Il s'ensuit que la fraction de queue est tout au moins très riche en bromo-1 hexadiène-2-5, comme je l'ai supposé.

On sait, depuis les expériences de M. Baudringhien (29) et Bouis (24) que les halogénures isomères ou desmotropes :



conduisent, par double décomposition avec l'acétate de sodium, à une acétine presque exclusivement primaire :



S'il en était de même ici, on arriverait par cette réaction à

l'éther acétique de l'hexadiène-2-5 ol-1. C'est ce que l'expérience a vérifié.

J'ai d'abord cherché à réaliser cette transformation en milieu acétique. A 100 g. d'acide acétique cristallisable, j'ai ajouté 0,3 molécule/g. d'acétate de sodium anhydre. La dissolution totale est facile à chaud. Cette dissolution terminée, le mélange est maintenu à une légère ébullition, et on lui ajoute lentement 0,2 molécule/g. d'un mélange des bromures desmotropes. On maintient encore 1 heure environ l'ébullition; tout le brome est alors passé à l'état minéral.

L'éther acétique, est extrait à l'éther du résultat de l'opération étendu d'une grande quantité d'eau; la solution éthérée, neutralisée au carbonate de sodium dilué est séchée au sulfate de sodium, puis rectifiée. Le rendement en produit brut atteint à peine 60 o/o.

Le rendement est meilleur en solution alcoolique. 0,3 molécule/g. d'acétate de sodium sont dissous à l'ébullition dans 150 cm³ d'alcool à 95°, auquel on ajoute la quantité d'eau minimum pour réaliser cette dissolution de façon complète. Le bromure (0,2 molécule/g.) est incorporé d'un seul coup au mélange. La réaction est plus lente que dans l'opération ci-dessus, mais est pratiquement totale au bout de 5 heures d'ébullition à reflux.

Le produit, étendu d'une grande quantité d'eau, est repris plusieurs fois par peu d'éther, et la solution éthérée est privée d'une partie de l'alcool extrait, par lavage avec une quantité limitée d'eau, enfin desséché comme ci-dessus. Le rendement en produit brut dépasse 85 o/o. Il est possible, par une seule rectification d'en extraire 0,16 molécule/g. d'acétine bouillant à point fixe, soit un rendement de 80 o/o en produit pur.

Voici les constantes de l'acétine :



Eb. 71° sous 15 mm. ; $d_{40}^{22^\circ} = 0,9264$; $n_D^{22^\circ} = 1,4440$; R. M. : 40,15; Th. : 39,86.

On trouve ici une très légère exaltation, comme dans tous

les exemples étudiés par M. Bouis (Acétines des alcools β -alcoylallyliques).

Masse moléculaire par indice de saponification :

Subst.: 2 g. 110; KOH N utilisée: 15,0; M: 140,6; $M(C^8H^{12}O^2)$: 140.

La saponification de l'éther acétique a été conduite ainsi : 0,15 molécule/g. d'éther acétique, 80 cm³ de potasse 2N et 50 cm³ d'alcool ordinaire ont été chauffés ensemble pendant 1 heure à 70°, en agitant de temps en temps le mélange qui n'est pas homogène avec ces proportions.

Un titrage alcalimétrique grossier permet alors de constater que la saponification est totale. L'alcool cherché est extrait à l'éther du liquide résultant de la réaction, préalablement étendu de 2 volumes d'eau; l'extrait éthéré est desséché au carbonate de potassium pendant plusieurs heures.

On recueille, avec un rendement de 95 o/o de l'acétine employée un alcool dont voici les constantes :

Eb. 70°-71° sous 14 mm.; $d_4^{22} = 0,8756$; $n_D^{22} = 1,4585$.

L'analyse donne les résultats suivants :

Subst.: 0,254; CO₂: 0,685; H₂O: 0,239; Co/o: 73,54; Ho/o: 10,45.

Calculé pour C⁶H¹⁰O; C o/o : 73,46; H o/o : 10,20.

Cet alcool diffère de l'alcool de départ; celui-ci en effet bout vers 45° sous 14 mm.

Le spectre Raman donne sans ambiguïté la place des doubles liaisons; il est en effet caractérisé par deux raies fortes dans la région éthylénique, présentant les fréquences respectives 1 642 et 1 677 cm.⁻¹.

La première caractérise toujours la double liaison en bout de chaîne; la seconde représente une double liaison en milieu de chaîne (1 674) voisine de la fonction alcool. Ce voisinage produit en effet une augmentation de fréquence de 4 unités en moyenne, ce qui permet de prévoir la fréquence 1 678. Une coïncidence à une unité près pour être considérée comme très satisfaisante.

*Isomérisation de l'hexadiène-2-5 ol-1
en hexadiène-2-4 ol-1.*

J'avais tout d'abord espéré pouvoir isomériser l'éther bromhydrique dont il a été question plus haut en bromo-1 hexadiène-2-4.

Pour ce faire, l'ensemble des bromures desmotropes fut chauffé en tube scellé pendant 3 heures à des températures variables. J'ai constaté qu'il ne subit pas de transformations appréciables aux températures inférieures à 120°, mais que, dès 140° une résinification importante se produit, sans que la partie du bromure qui lui échappe semble modifiée; aucun espoir n'était donc permis de ce côté.

J'ai cherché alors à provoquer la régression de la double liaison terminale chez l'hexadiène-2-5 ol-1 lui-même.

Deux méthodes un peu générales ont été employées pour provoquer de telles régressions. L'une réussit même lorsque la double liaison est la seule fonction de la molécule, c'est-à-dire avec les carbures 1-éthyléniques. Elle consiste à faire agir l'alumine à température élevée sur le carbure, soit à la pression ordinaire vers 360° comme l'ont indiqué Norris et Reuter (23), soit sous pression vers 500° comme l'a indiqué Ipatieff (30). Il ne fallait pas songer à cette méthode dans le cas d'un alcool.

L'autre, désormais classique, transforme facilement les phénols allylés en phénols propénylés; elle consiste à chauffer longuement avec la potasse alcoolique concentrée selon une technique due à Tiemann (31).

Ayant réussi, comme je l'ai exposé plus haut à isomériser par l'action de la potasse alcoolique un alcool β -éthylénique β -phénylé en un alcool α -éthylénique α -phénylé, je savais déjà que la potasse n'a pas une action destructive trop prononcée sur les alcools dans les conditions de l'isomérisation. Néanmoins, dans le cas présent, l'alcool dont je parlais étant déjà α -éthylénique, celui que je cherchais α - γ -biéthylénique,

donc plus fragiles, le résultat était plus douteux; d'autre part, si la potasse alcoolique provoque le rapprochement de la liaison éthylénique et du noyau, il n'était nullement démontré qu'elle provoquerait dans les mêmes conditions le rapprochement de deux doubles liaisons.

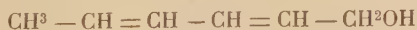
De toute façon, c'est avec une grande circonspection que je soumis une matière première d'obtention somme toute assez pénible à l'action d'un réactif énergique comme la potasse.

Je constatai d'abord que par chauffage en tube scellé pendant 4 heures à 200° avec quelques milligrammes de potasse l'alcool se résinifie complètement.

En chauffant pendant 3 heures à 170° avec un volume de potasse alcoolique à 6 o/o, la résinification est faible, mais l'isomérisation est peu avancée. Divers tâtonnements m'ont conduit à opérer ainsi :

10 g. d'alcool primaire α - δ biéthylénique sont chauffés pendant 5 heures en tube scellé à 180° avec 10 cm³ de potasse alcoolique à 7,5 o/o. Après lavage à l'eau, et traitement convenable, on récupère environ 4 g. d'un nouvel alcool, à côté d'une quantité à peu près égale de résines; la présence d'alcool non isomérisé ne se manifeste que par un léger retard à l'établissement du point fixe de distillation; le rendement en pentadiène-2-4 ol-1 dans cette transformation est donc voisin de 40 o/o en produit sensiblement pur. Mais si l'on compte ce rendement à partir du bromure d'allyle utilisé à l'origine, il n'est que 5 o/o, à condition encore de prendre les rendements optima que j'ai rencontrés dans toutes les réactions intermédiaires; en tenant compte des divers essais infructueux que j'ai tentés, il ne fut guère en réalité que 1 o/o.

Voici les constantes du nouvel alcool :



Eb. 77° - 78° sous 14 mm.; $d_{4}^{23^{\circ}} = 0,8967$; $n_{\text{D}}^{23^{\circ}} = 1,4971$; R. M. : 32,00; Th. : 30,49.

Une élévation de 7° du point d'ébullition pouvait être aisément prévue comme corrélative du changement de structure de l'alcool; une exaltation de la réfraction moléculaire de 1,5 unité est bien celle prévue pour un composé érythrénique.

L'effet Raman devait préciser encore la réalité de l'isomérisation.

Le vinyl-allyl-carbinol :



dont je suis parti présente, dans la région éthylénique deux raies Raman, de fréquences 1 642 et 1 648 cm^{-1} . La première correspond à la liaison allylique, libre et en bout de chaîne, la seconde à la liaison en bout de chaîne, voisine de la fonction alcool, qui, comme nous le savons, augmente la fréquence de 4 à 5 unités (ici l'écart serait 6 unités, ce qui est très compatible avec la précision des mesures).

Le passage de l'alcool :



laisse inaltérée la fréquence allylique, mais augmente considérablement la fréquence de l'autre liaison qui a quitté le bout de la chaîne.

Le spectre de l'alcool :



ne présente pas de raies très nettes, mais une bande large, d'intensité très grande, s'étendant de 1 653 à 1 677. Cette bande n'a pu être résolue, même en diminuant le temps de pause. Elle présente toutefois un maximum à 1 669. Or, que doit-on prévoir? Si les doubles liaisons étaient indépendantes et occupaient les mêmes positions, par rapport aux extrémités d'une chaîne, on devrait observer les fréquences 1 678 et 1 674. On sait que la conjugaison diminue les fréquences, mais augmente considérablement les intensités des raies Raman. Un abaissement de 8 unités, fréquemment observé dans des cas semblables, conduirait aux fréquences 1 664 et

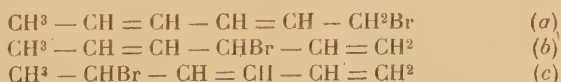
1 670 ; or les raies, considérablement élargies se recouvrent et débordent largement, ce qui peut expliquer que leur ensemble s'étend sur 24 unités. D'ailleurs, et c'est certainement l'argument le plus indiscutable, la raie 1 642 qui caractérise la double liaison en bout de chaîne, fait ici complètement défaut, même sur les clichés très poussés. Ceci prouve non seulement que l'isomérisation de l'alcool intermédiaire a eu lieu, mais encore qu'elle est pratiquement totale.

Analyse de l'hexadiène-2-4 ol-1. — Subst. : 0 g. 163 ; CO_2 : 0,434 ; H_2O : 0,147 ; C o/o : 73,51 ; H o/o : 10,15. Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$: C o/o : 73,46 ; H o/o : 10,20.

Cet alcool est l'un des plus simples représentants d'une fonction à peu près inconnue que M. Prévost (32) propose d'appeler « alcool érythrylique », c'est-à-dire possédant un système de doubles liaisons conjuguées à proximité immédiate de la fonction alcool.

Il était vraisemblable que cet alcool aurait les propriétés de l'alcool crotyle, peut-être même exaltées. La matière première m'a manqué pour le vérifier complètement ; mais j'ai du moins montré que l'hydroxyle de cet alcool primaire est très mobile, et que le tribromure de phosphore en particulier le remplace quantitativement par un atome de brome.

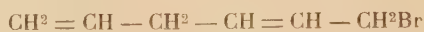
La transposition allylique étant possible dans ce remplacement, on pouvait prévoir l'existence de trois bromures plus ou moins desmotropes :



dont le premier serait de beaucoup le plus stable, et le plus abondant à l'équilibre.

En fait, il paraît bien difficile de déterminer la composition exacte du mélange de bromures obtenu. En effet la rectification doit être menée rapidement sous peine de provoquer des isomérisations, et, ce qui est plus grave une résinification.

Après deux distillations rapides, j'ai constaté que le bromure bout presque intégralement entre 60 et 62° sous 14 mm. Comme son isomère :



semble bouillir à 57° sous cette même pression, il faut conclure que le corps recueilli ici est constitué presque exclusivement par le bromure primaire, ce qui revient à dire que l'alcool « méthyl-érythrylique » s'éthérifie en apparence normalement, tout comme l'alcool crotyle.

Voici les constantes du bromure de « méthylérythryle » (a) :

$$d_4^{21} = 1,2658 ; n_D^{21} = 1,5381. \text{ R. M. : } 39,79 ; \text{ Th. : } 36,73.$$

L'exaltation est donc de 3 unités, ce qui s'expliquerait par la conjugaison des liaisons et par la conjugaison de la fonction éther bromhydrique avec ces liaisons.

M. Prévost (33) avait entrevu l'existence de ce bromure, et donne les constantes approximatives suivantes :

Eb : vers 48° s. 12 mm. $D = 1,247$; $n = 1,520$. Exaltation : 2,35.

L'accord est passable si l'on considère la fragilité du produit et sa desmotropie possible avec deux bromures possédant une exaltation moindre.

Analyse. — Subst. : 0 g. 302 : $\text{NOAg N}/10$; équiv. : 18,7 ; Br o/o : 49,53 ; Br o/o dans $\text{C}^6\text{H}^9\text{Br}$: 49,68.

Passage au pentabromo-1-2-3-4-5 hexane.

L'addition du brome au bromo-1 hexadiène-2-4 a été réalisée au sein du tétrachlorure de carbone. Le brome a été pris en léger excès sur la quantité théorique. Cet excès a été éliminé sous vide, en même temps que le solvant ; d'un sirop épais parsemé de cristaux, j'ai pu tirer un solide qui, recristallisé dans l'alcool méthylique, fond à 106°.

En ayant eu très peu l'analyse que j'en donne, et qui n'est pas très satisfaisante n'a pu être recommencée :

Subst. : 0 g. 177 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 18,1 ; Br o/o : 81,80 ; Th, 83,25.

Il s'agit néanmoins certainement d'un pentabromohexane.

J'ai cherché également à obtenir un pentabromo-1-2-3-5-6 hexane, en fixant quatre atomes de brome sur le bromo-1 hexadiène-2-5. En opérant dans les mêmes conditions que ci-dessus, je n'ai obtenu qu'un sirop incristallisable, même au bout de plusieurs mois. La multiplicité des stéréoisomères possibles explique cet insuccès.

CHAPITRE V

CYCLISATION DES ALCOOLS β -ÉTHYLÉNIQUES EN DÉRIVÉS HYDROFURANNIQUES

J'avais l'intention d'étendre aux homologues les plus divers de l'allyl-carbinol les réactions de cyclisations décrites par M. Pariselle (2), et en particulier d'utiliser les bromotétrahydrofuranniques à la préparation d'organomagnésiens, espérant ainsi réaliser l'édification de la série hydrofurannique très mal connue. Les mauvais rendements des réactions que je vais décrire laissent peu d'espoir dans cette voie.

Passage des alcools β -éthyléniques à des dibromhydrines de triols.

A deux molécules/g. de méthyl-allyl-carbinol, étendues de 200 cm³ de tétrachlorure de carbone, j'ai ajouté lentement, en maintenant la température à 0°, et sous vive agitation mécanique, 320 g. de brome dissous dans 200 cm³ de tétrachlorure. La décoloration du brome, d'abord immédiate, devient paresseuse vers la fin ; toutefois, il ne se fait pas d'acide bromhydrique en quantité notable.

Le solvant étant éloigné sous pression réduite, il reste un liquide sirupeux coloré en brun noir. Il est impossible de le distiller en grande quantité sans perte importante ; toutefois de petites quantités peuvent être distillées sous 10 mm. Je n'ai pas observé un point d'ébullition très net, et la partie distillée est presque aussi colorée que le produit de départ ;

il se fait une quantité appréciable de goudrons. J'ai donc renoncé à distiller ces bromhydrines, employant directement le produit de bromuration, débarrassé aussi complètement que possible du tétrachlorure de carbone.

Ni le produit de bromuration du méthyl-allyl-carbinol, ni ses homologues n'ont cristallisé, même partiellement, ce qui ne m'a pas surpris; toute tentative de purification par cristallisation fractionnée est donc également vaine.

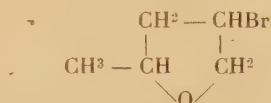
Je signalerai ici cependant qu'en fixant dans les mêmes conditions 4 atomes de brome sur le vinyl-allyl-carbinol. J'ai pu obtenir, au sein d'un sirop épais, quelques cristaux de tétrabromo-1-2-5-6 hexanol-3 :



Ceux-ci, bruts, fondent à 81-82; et, après recristallisation dans l'alcool méthylique, à 86°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 123; NO^3Ag N/10 : 11 cm^3 7; Br o/o : 76,09. Br o/o calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{OBr}^4$: 76,55.

β' -bromo α -méthyl tétrahydrofuranne :



Le dibromo-1-2 pentanol-4 étendu de deux fois son volume d'éther anhydre est additionné progressivement de potasse anhydre finement pulvérisée. Chaque addition de potasse provoque une vive réaction qui porte l'éther à l'ébullition. C'est seulement après l'addition de plus de 2 molécules/g. de potasse par molécule de dibromhydrine que de nouvelles quantités de ce réactif semblent ne plus agir; comme il s'agit d'enlever seulement une molécule d'acide bromhydrique par molécule, on devait s'attendre à utiliser une quantité de potasse beaucoup moindre. En réalité la poudre de potasse est enrobée par l'eau et le bromure de potassium

formés dans la réaction, ce qui paralyse son action et en nécessite un grand excès.

Il se fait dans le milieu réactionnel un dépôt abondant qu'il convient d'éliminer par filtration, la masse solide qui retient des quantités notables de corps cherché étant épuisée plusieurs fois à l'éther anhydre.

On soumet la solution éthérée à la rectification.

Les rendements sont médiocres. Malgré l'excès de potasse, il reste des quantités notables de dibromhydrine qui se résinifient à la distillation.

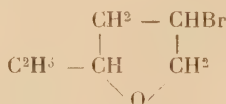
Le β' -bromo α -méthyltétrahydrofuranne bout à 47° sous 14 mm.

Voici ses constantes :

$d_4^{23^\circ} = 1,4310$; $n_D^{23^\circ} = 1,4765$; R. M. : 32,54 ; R. M. th. : 32,50.

Analyse. — Subst. : og. 1345 ; NO_3Ag N/10 équiv. : 8 cm³ l ; Br o/o : 48,2 ; Th. : 48,5.

β' -bromo α -éthyl tétrahydrofuranne :

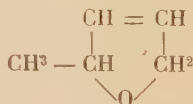


Obtenu dans les mêmes conditions que son homologue inférieur, ce corps bout à 65° - 66° sous 14 mm.

$d_4^{18^\circ} = 1,3612$; $n_D^{18^\circ} = 1,4760$; R. M. : 37,26 ; R. M. th. : 37,12.

Analyse. — Subst. : o g. 2155 ; NO_3Ag N/10 équiv. : 12 cm³ l ; Br o/o : 44,4 ; Th. : 44,6.

α -méthyl dihydrofuranne :



Cet hétéro-cyclique s'obtient par enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique au β' -bromo α -méthyl tétrahydrofuranne par la potasse.

Le corps bromé est placé dans un ballon avec un grand excès de potasse finement concassée, on chauffe à toute petite flamme. Il distille un produit très volatil contenant un peu de bromure entraîné. On cohobe le distillat sur potasse, on sèche sur chlorure de calcium puis on rectifie.

L' α -méthyl dihydrofuranne obtenu bout entre 74° et 76° sous la pression atmosphérique; il possède une odeur éthérée extrêmement prononcée. Stable en milieu neutre ou basique, il se résinifie rapidement en milieu même faiblement acide.

Voici ses constantes :

$$d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,8781; n_D^{25^{\circ}} = 1,4195; \text{R. M. : } 24,12; \text{R. M. th. : } 24,26.$$

Analyse. — Subst. : 0 g. 1995; CO_2 : 0,519; H_2O : 0,166; C o/o : 71,15; H o/o : 9,26. Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}$: C o/o : 71,54; H o/o : 9,52.

Le spectre Raman présente une raie forte de fréquence 1628 cm.^{-1} .

Il est vraisemblable qu'il s'agit de la liaison éthylnique endocyclique.

Nous manquons de données sur les fréquences Raman chez les hétérocycliques partiellement hydrogénés, ce qui ne permet aucune conclusion.

Action du magnésium sur le β -bromo α -éthyl tétrahydrofuranne.

J'avais espéré obtenir facilement le magnésien correspondant à ce dérivé bromé. En réalité l'attaque du magnésium est difficile en présence d'éther anhydre. Il se produit d'abord un composé magnésien insoluble qui enrobe le magnésium; en insistant et en chauffant sous agitation, on arrive péniblement à faire disparaître le bromure initial, mais le réactif obtenu se sépare en deux couches, dont l'une très visqueuse. Il semble que l'hétérocyclique joue vis-à-vis des magnésiens un rôle analogue au dioxane qui précipite les magnésiens formés dans l'éther.

Malgré l'aspect peu encourageant du résultat, j'ai cherché à mettre en évidence la formation réelle d'un magnésien en lui opposant l'aldéhyde éthylique. L'aspect du réactif change nettement, ce qui indique une réaction certaine. Le complexe magnésien est détruit, comme à l'ordinaire par un mélange de glace et de chlorure d'ammonium. Le résidu éthéré est soumis à la rectification après dessiccation.

J'ai pu caractériser deux produits : l'un bouillant à 125°-127° sous la pression atmosphérique, l'autre à 136°-137° sous 14 mm.

Ils présentent les constantes respectives suivantes :

1° Eb. 125°-126° s. 760 mm. ; $d_4^{21} = 0,8545$; $n_D^{21} = 1,4270$.

2° Eb. 136°-137° s. 14 mm. ; $d_4^{22} = 0,8950$; $n_D^{22} = 1,4270$.

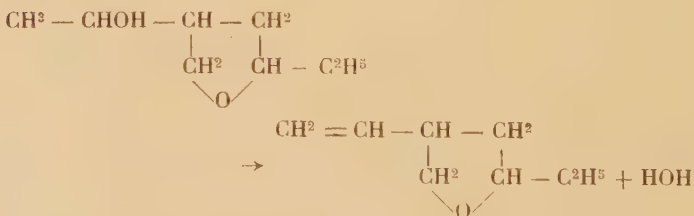
Le analyses ont donné respectivement :

1° Subt. : 0,1 g. 175 ; CO² : 0,4905 ; H²O : 0,1735 ; C o/o : 74,8 ; H, 11,4.

2° Subst. : 0 g. 211 ; CO² : 0,559 ; H²O : 0,213 ; C o/o : 72,04 ; H o/o : 11,6.

Ces nombres se rapprochent de ceux exigés par les formules C⁸H¹⁴O et C¹²H²²O².

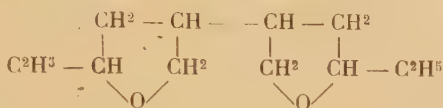
Le corps bouillant à 125°-127° sous 760 mm. serait le β'-vinyl α-éthyl tétrahydrofuranne, provenant de la déshydratation spontanée de l'alcool attendu :



En lui attribuant cette formule, on calcule une réfraction moléculaire de 37,86 contre 38,12 théorique.

Le corps bouillant à 136°-138° sous 14 mm. serait un pro-

duit de duplication, formé dans une réaction de Wurtz; ce serait :



Avec cette formule, on calcule une réfraction moléculaire de 56,84 contre 56,50 théorique.

Quoi qu'il en soit, je n'ai pu obtenir assez de produit pour réaliser une meilleure purification, et l'exactitude de ces formules est précaire.

Il en reste que l'obtention régulière d'organo-magnésiens normaux à partir des halogéno tétrahydrofuranniques n'a pas répondu à mon attente, et, bien que leur échec ne soit pas total, mes tentatives semblent peu encourageantes.

CONCLUSIONS

Cette étude des alcools β -éthyléniques a permis de préciser quelques-unes de leurs réactions caractéristiques. Jamais je n'ai pu, à partir d'eux obtenir des réactions univoques, et par conséquent de bons rendements en un produit déterminé. Ils sont donc, jusqu'ici du moins, de médiocres agents de synthèse, surtout si on les compare à leurs isomères α -éthyléniques qui, à ce point de vue, se sont montrés extrêmement puissants.

Néanmoins plus de vingt corps nouveaux ont pu être atteints, sans doute en quantités minimales, et non à un degré de pureté très élevé, mais la simplicité même des formules de ces corps qui étaient inconnus jusqu'ici, montre que, bien que médiocres, les méthodes exposées sont encore les meilleures pour les atteindre. En particulier, la méthode que j'ai mise au point pour la préparation d'un alcool α - γ -biéthylénique est encore la seule ayant réussi bien qu'il semble que le problème puisse être abordé par au moins deux autres

méthodes. Enfin, la condensation anormale des magnésiens allyliques β -substitués avec les aldéhydes semble être jusqu'ici le seul mode d'obtention systématiques d'alcools β -éthyléniques ramifiés ; on ne connaissait à peu près rien dans cette série.

Les spectres Raman que j'ai déterminés doivent être considérés comme des moyens de contrôle, et non comme une contribution à la détermination de la fréquence Raman éthylénique ; en effet, malgré d'autres recoupements physiques qui donnent aux formules que je propose une quasi-certitude, ce serait faire un cercle vicieux que de vouloir déduire de mes observations des règles intéressant la spectrographie Raman. Un tel travail doit prendre pour bases des substances de structure absolument indiscutable, et de pureté bien contrôlée.

C'est pourquoi je n'attache qu'une importance relative aux raies Raman de faible intensité qui peuvent dériver d'une impureté. Pour ne pas être tenté d'oublier cette remarque, j'ai volontairement peu poussé ces spectres, intéressé presque uniquement par les raies éthyléniques particulièrement intenses.

D'ailleurs, comme il s'agit principalement d'alcools, les autres raies intenses sont en général des bandes mal définies, et dont la connaissance est d'une sécurité restreinte pour une identification.

C'est avec ces restrictions que je publie les spectres volontairement incomplets qui vont suivre :

Les notations habituelles : FF' (très forte), F (forte), m (moyenne), f (faible), ff (très faible), b (bande), bl (bande large) ont été retenues.

SPECTRES RAMAN

Allyl-carbinol, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$

415 f	934 f	416 m
846 f	296 F	642 FF

Méthyl-allyl-carbinol, $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$

806 f	996 f	1 421 F
813 b	1 029 f	1 457 f
841 b	1 079 f	
884 f	1 225 f	1 642 F
914 f	1 301 F	2 936 f
955 f	1 351 f	2 978 f

Ethyl-allyl-carbinol,
 $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$

363 f	1 116 f	1 642 F
775 f	1 217 f	2 501 m
918 f	1 229 F	2 874 bm
972 m	1 442 m	2 979 f
999 f	1 465 m	
1 045 f		

 $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$

915 bf	1 301 f	2 989 f
929 bf	1 419 F	3 017 f
994 m	1 642	} blF
1 290 f	1 648	

 $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$

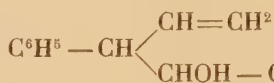
912 b	1 232 f	1 461 f
928 b	1 294 F	1 642 F
991 m	1 309 F	1 676 F
1 015 m	1 416 f	2 999 f

 $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$

1 166 m	1 426 f	
1 206 m	1 455 f	
1 248 m	1 652	} blFF (maximum 1 669)
1 308 m	1 676	



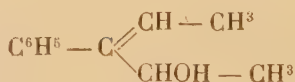
911 m	1 232 f	1 433 f
925 m	1 292 b	1 461 f
995 m	1 304 b	1 642 F
1 013 m	1 414 m	1 675 F



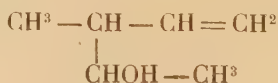
618 f	1 154 f	1 449 f
823 f	1 184 m	1 601 m
836 f	1 193 m	1 640 m
1 001 FF	1 298 m	
1 033 m	1 417 f	



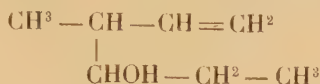
618 f	1 174 f	1 460 f
1 002 FF	1 199 m	1 606 F
1 027 f	1 294 f	1 641 m
1 155 ff	1 419 ff	



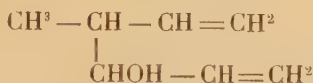
597 f	1 179 f	1 647 FF
616 m	1 205 f	1 661 f
1 003 FF	1 228 f	3 043 m
1 035 f	1 304 f	3 122 m
1 156 m	1 599 FF	



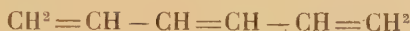
521 f	915 bm	1 461 F
768 f	1 301 F	1 642 FF
817 f	1 421 F	2 868 f



915 f	1 295 m	1 462 m
972 f	1 421 f	1 643 FF



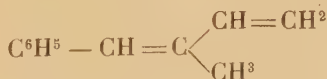
994 m	1 419 f
1 291 bm	1 459 f
1 373 bm	1 642 F



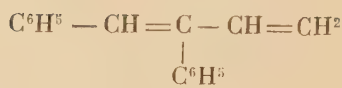
355 f	1 189 } bF	1 628 FF
397 ff	1 198 }	1 643 F
849 ff	1 286 m	
934 f	1 321 f	
1 139 f	1 402 F	

α' méthyl-dihydrofuranne

377 m	995 f	1 355 m
514 m	1 091 FF	1 459 m
789 f	1 116 FF	1 480 } bFF
804 f	1 146 f	1 484 }
831 F	1 186 f	1 628 FF
956 F	1 289 f	2 103 F



408 m	844 m	1 227 F
427 f	855 } blm	1 298 FF
437 ff	866 }	1 417 f
496 m	1 003 FF	1 445 ff
510 m	1 031 m	1 495 ff
620 ff	1 060 f	1 603 FF
747 ff	1 162 ff	1 627 } blFF
789 f	1 183 F	1 642 }
807 ff	1 199 F	



998 FF	1 264 m	1 628 } blF
1 149 f	1 295 m	1 644 }
1 177 f	1 495 f	
1 229 f	1 591 } blF	
	1 602 }	

BIBLIOGRAPHIE

1. FOURNIER. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **11** (1894), 124; WAGNER et KUMOSCHINOW. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, **21** (1888), 3580.
2. PARISELLE. — *C. R.*, **148** (1909), 849.
3. BACON et FARMER. — *J. Chem. Soc.*, **1** (1937), 1065.
4. OU KIUN-HOUO. — *C. R.*, **208** (1939), 528.
5. LESPIEAU et HEITZMANN. — *C. R.*, **200** (1935), 1077.
6. PRÉVOST et RICHARD. — *Bull. Soc. Chim.*, [4], **49** (1931), 1369.
7. PRÉVOST. — *Ann. de Chim.* [10], **10** (1928), 147.
8. KIRRMANN. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **39** (1926), 698.
9. PRÉVOST. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **49** (1931), 226.
10. RUPE et BURGUN. — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, **43** (1910), 1737.
11. PRÉVOST. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **49** (1931), 1373.
12. PRÉVOST. — *Ann. de Chim.* [10], **10** (1928), 169.
13. DELABY et DUMOULIN. — *Bull. Soc. Chim.*, [4], **39** (1926), 1598.
14. BAEYER et Co. — *D. R. P.*, 285, 770.
15. SABETAY. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **45** (1929), 72.
16. TSCHUGAEFF. — *Ann. de Chim.* [6], **26** (1892), 382.
17. GRINER. — *Ann. de Chim.* [6], **26** (1892), 382.
18. ENKLAAR. — *Chem. Zent.*, **1** (1913), 1003.
19. SABATIER et SENDERENS. — *Ann. de Chim.* [8], **4**, 463.
20. BOUVEAULT. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **3** (1908), 463.
21. SABATIER et SENDERENS. — *Catalyse en Chimie organique* (Librairie Polytechnique, 1920).
22. BLAISE. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **33** (1905), 47.
23. NORRIS et REUTER. — *Amer. Chem. Soc.*, **49** (1927), 2624.
24. BOUIS. — *Ann. de Chim.* [10], **8** (1928), p. 410.
25. PRÉVOST. — *Ann. de Chim.* [10] **10** (1928), 124.
26. YOUNG et PRATER. — *Amer. Chem. Soc.*, **59** (1937), 2051.
27. PRÉVOST. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **49** (1931), 266.
28. BOURGUEL et PIAUX. — *Ann. de Chim.* [11], **3** (1935), 169.

29. BAUDRINGHIEN. — *Bull. Soc. Chim.*, Belgique, **31**, 260.
30. IPATIEFF. — *Ber. der deutsch. Chem.*, **36** (1903), 2003.
31. TIEMANN. — *Ber. der deutsch. Chem. Gesellsch.*, **24** (1891),
2871.
32. PRÉVOST. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **43** (1928), 1016.
33. PRÉVOST. — *Ann. de Chim.* [10], **10** (1928), 383.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les caoutchoucs synthétiques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Avril 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

